



# Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte

Emmanuel Billy

## ► To cite this version:

Emmanuel Billy. Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI009 . tel-00721825

**HAL Id: tel-00721825**

**<https://theses.hal.science/tel-00721825>**

Submitted on 3 Sep 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **2MGE Matériaux, Mécanique, Génie Civil,  
Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Emmanuel BILLY**

Thèse dirigée par **Farouk TEDJAR** et  
codirigée par **Eric CHAÎNET**

préparée au sein du **Laboratoire du LEPMI de l'Université de  
Grenoble et de l'entreprise RECUPYL à Domène**  
dans **I-MEP2 (Ingénierie- Matériaux Mécanique Energétique  
Environnement Procédés Production)**

# Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte

Thèse soutenue publiquement le **10 Février 2012**, devant le jury  
composé de :

**Pr Jean-Yves SANCHEZ**

Professeur, Responsable d'équipe LEPMI, Saint Martin d'Hères, Président

**Pr Jean-Yves HIHN**

Professeur, Responsable d'équipe à l'Institut UTINAM, Besançon, Rapporteur

**Dr Elisabeth CHASSAING**

Directeur de recherche, IRDEP ParisTech, Rapporteur

**Ing Marie APRIL**

Ingénieur filières de recyclage à l'ADEME, Angers, Membre invité

**Pr Farouk TEDJAR**

Président de RECUPYL, Domène, Directeur de thèse

**Dr Eric CHAÎNET**

Chargé de recherche, Responsable d'équipe LEPMI, Saint Martin d'Hères,  
Directeur de thèse





# Remerciements

---

Je voudrai tout d'abord remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Farouk Tedjar et Eric Chaînet de m'avoir fait partager leurs expériences, de la liberté d'action et d'autonomie dont j'ai bénéficié durant ces trois années de thèse. J'aimerais également associer les personnes de l'ADEME qui nous ont fait confiance et sans qui il m'aurait été impossible de faire cette thèse. Par ailleurs, j'aimerais remercier mon jury de thèse Monsieur Jean-Yves SANCHEZ, Monsieur Jean-Yves HIHN, Madame Elisabeth CHASSAING et Madame Marie APRIL pour avoir accepté de juger de la qualité de ce travail.

Un merci tout particulier à Guy Espagnac, pour son aide et son enseignement dans l'art de la verrerie. Je tiens également à remercier Denise Foscallo, Laure Cointreaux, Jean-Claude Leprêtre et plus largement l'équipe ELSA et leurs doctorants pour leur aide et leur sympathie durant ces trois années de thèse. Le bon déroulement de cette thèse n'est pas étranger à leur soutien.

Je tiens à remercier toutes les personnes de RECUPYL que j'ai pu côtoyer au cours de ma thèse. Un grand merci à Cristelle Pasquier qui à l'approche de la fin de ma thèse a été d'une aide précieuse.

J'aimerais remercier toutes les personnes administratives du laboratoire qui nous accompagnent et nous mettent dans les meilleures dispositions pour atteindre nos objectifs : Augustine Alessio pour sa patience et sa gentillesse et qui sans nul doute est un pilier de l'école doctorale, sans oublier Jacques Fouletier, qui de par ces qualités humaines et sa proximité naturelle avec les étudiants a contribué au bon déroulement de ma thèse.

J'exprime tous mes remerciements aux personnes du CMTC qui sont bien souvent dans l'ombre, mais qui réalisent toujours un travail fabuleux.

Merci à toute l'équipe ESME : Frédéric, Marian, Eric, Yvonne, Pascal, Laetitia, Benoît, Julien, Zuzhen, Maguy, les anciens, Thiago, Bruno, ... plus largement au Brésil et à notre fantasque directeur de laboratoire Ricardo qui nous a fait partager avec ses stagiaires et thésards la bonne humeur brésilienne.



Un grand merci à vous, ce fut un plaisir de vous faire le café tout les matins ;) J'ai fait la connaissance de collègues, de brillants scientifiques mais surtout d'amis. Enfin, il y a une personne que je souhaite tout particulièrement remercier, c'est l'ISE prize 2011, Monsieur Frédéric Maillard qui depuis mon DRT m'a beaucoup apporté et m'a toujours conseillé de la meilleure des façons.

J'aimerais remercier, comme j'aime à l'appeler ma troisième directrice de thèse, Gipsy Lopez Billy. Elle m'a soutenue, aidée, écoutée et corrigée. Elle a été et est pour moi, ce que l'atome est à l'électron, un lien indispensable pour son bon équilibre.

Enfin, je remercie toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de mon travail ; je pense notamment à Muriel, Karine, Lenka, Laurent Davoust,... ainsi qu'à tous les membres du LEPMI. Encore merci à vous qui avez, par votre sympathie et votre bonne humeur, rendu ce travail si agréable et si enrichissant.

*« À ma femme Gipsy Billy »*



# Tables des matières

---

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

<b>CHAPITRE 1: ÉTAT DE L'ART DES DEEE ET DES PROPRIETES DES LIQUIDES IONIQUES POUR UN PROCEDE HYDROMETALLURGIQUE .....</b>	<b>7</b>
--	----------

<b>1.Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) .....</b>	<b>8</b>
--	----------

1.1. Natures et compositions .....	9
------------------------------------	---

1.2. Traitements .....	12
------------------------	----

<b>2.Recyclage des métaux précieux par un processus hydrométallurgique .....</b>	<b>13</b>
--	-----------

2.1. L'hydrométallurgie.....	13
------------------------------	----

2.2. Considérations environnementales et perspectives pour une chimie « verte » .....	16
---	----

<b>3.Les liquides ioniques .....</b>	<b>17</b>
--------------------------------------	-----------

3.1. Définition, catégories et historique .....	17
---	----

3.2. Synthèse .....	21
---------------------	----

3.3. Impuretés .....	25
----------------------	----

3.4. Propriétés physico-chimiques .....	28
---	----

3.5. Applications .....	43
-------------------------	----

<b>4.Conclusion .....</b>	<b>45</b>
---------------------------	-----------

<b>5.Références bibliographiques .....</b>	<b>46</b>
--	-----------

<b>CHAPITRE 2: CHOIX DU MILIEU LIQUIDE IONIQUE POUR LA LIXIVIATION .....</b>	<b>51</b>
<b>1.Etat de l'art pour l'extraction de métaux et la mise en solution d'espèces.....</b>	<b>52</b>
1.1. Lixiviation d'or .....	52
1.2. Extraction et solubilisation de sels métalliques et composés organiques en milieux liquides ioniques.....	61
1.3. Choix des liquides ioniques.....	63
<b>2.Résultats et discussions .....</b>	<b>66</b>
2.1. Stabilité électrochimique.....	67
2.2. Stabilité thermique .....	70
2.3. Solubilité des espèces.....	72
2.4. Lixiviation de l'or en réacteur ouvert.....	76
<b>3.Conclusion.....</b>	<b>94</b>
<b>4.Références bibliographiques .....</b>	<b>95</b>

# **CHAPITRE 3: ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE DES METAUX DE TRANSITION VIS-A-VIS DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DE LA SOLUTION LIXIVIANTE.....99**

<b>1.Comportement électrochimique de l'or en présence de chlorures .....</b>	<b>100</b>
1.1. Aspects bibliographiques .....	100
1.2. Résultats et discussion en milieu liquide ionique.....	103
1.3. Conclusion.....	118
<b>2.Lixiviation des métaux nobles Ag, Pt et Pd en présence de chlorures.....</b>	<b>119</b>
2.1. Aspects bibliographiques .....	119
2.2. Résultats et discussion.....	122
<b>3.Lixiviation des métaux de transition Cu, Ni et Co en présence de chlorures .....</b>	<b>132</b>
3.1. Aspects bibliographiques en milieu liquide ionique .....	132
3.2. Résultats et discussion.....	134
<b>4.Comportement anodique des métaux : influence de l'eau et des chlorures.....</b>	<b>137</b>
4.1. Considérations bibliographiques de la corrosion et de la passivation en milieu aqueux .....	137
4.2. Résultats et discussion.....	141
<b>5.Conclusion.....</b>	<b>148</b>
<b>6.Références bibliographiques .....</b>	<b>150</b>

<b>CHAPITRE 4: PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LES LIQUIDES IONIQUES – APPLICATION A UN SCHEMA DE TRAITEMENT DES DEEE .....</b>	<b>153</b>
<b>1.Propriétés de transport en milieu liquide ionique.....</b>	<b>154</b>
1.1. Modèle des fluides ioniques <sup>[1]</sup> .....	154
1.2. Relations théoriques et empiriques des propriétés de transport en milieu liquide ionique .....	158
1.3. Résultats et discussion des propriétés de transport suivant l'anion et le cation des liquides ioniques.....	168
1.4. Conclusion.....	192
<b>2.Considérations industrielles pour le traitement hydrométallurgique des DEEE en milieu liquide ionique.....</b>	<b>195</b>
2.1. Schéma de traitement des DEEE .....	195
2.1. Lixiviation de déchets de cartes électroniques .....	209
2.2. Toxicité des liquides ioniques pour des applications industrielles .....	214
2.3. Conclusion.....	216
<b>3.Références bibliographiques .....</b>	<b>216</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>221</b>

<b>ANNEXES .....</b>	<b>227</b>
<b>1.Purification des liquides ioniques .....</b>	<b>228</b>
<b>2.Purification des liquides ioniques .....</b>	<b>228</b>
<b>3.Titration de l'eau par la méthode Karl-Fisher .....</b>	<b>229</b>
<b>4.Dispositifs et méthodes électrochimiques .....</b>	<b>231</b>
4.1. Dispositifs.....	231
4.2. Méthodes .....	236
<b>5.Analyses thermiques .....</b>	<b>241</b>
5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD).....	241
5.2. Calorimètre différentielle à balayage modulé (DSCm).....	243
<b>6.Mesures rhéologiques.....</b>	<b>245</b>
<b>7.Analyse des métaux par spectroscopie d'émission optique ICP-AES .....</b>	<b>246</b>
<b>8.Caractérisation de la matrice des déchets par un microscope électronique à balayage (MEB) .....</b>	<b>247</b>
<b>9.Spectroscopie UV-visible .....</b>	<b>248</b>
<b>10.Références bibliographiques .....</b>	<b>249</b>





# Abréviations

---

LIs : liquides ioniques

ILs: ionic liquids

RTILs : room temperature ionic liquids

PILs : protic ionic liquids

AILs: aprotic ionic liquids

TSILs: task specific ionic liquids

IUPAC: international Union of Pure and Applied Chemistry

## **Techniques expérimentales**

CV : cyclic voltammetry

LSV : linear sweep voltammetry

RMN: résonance magnétique nucléaire

SIE: spectroscopie d'impédance électrochimique

UV: ultraviolet-visible

MEB: microscopie électronique à balayage

## **Cations**

[HMIM]: 1-méthyl-imidazolium

[EMIM]: 1-éthyl-3-méthylimidazolium

[BMIM]: 1-butyl-3-méthylimidazolium

[C<sub>x</sub>MIM]: 1-alkyl-3-méthylimidazolium

[N<sub>1114</sub>]: triméthyl-butylammonium

[bmpyr] : N-butyl-N-méthylpyrrolidinium

[bpy]: N-butylpyridinium

[C<sub>3</sub>mPip] : N-propyl-N-méthylpipéridinium

[NHb<sub>3</sub>] : tributylammonium

### **Anions**

[Cl]: chlorure

[Br] : bromure

[I] : iodure

[NO<sub>3</sub>] : nitrate

[SO<sub>4</sub>] : sulfate

[HSO<sub>4</sub>] : hydrogénosulfate

[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]: méthanesulfonate

[BF<sub>4</sub>]: tétrafluoroborate

[PF<sub>6</sub>] : hexafluorophosphate

[TfO] ou [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]: trifluorométhanesulfonate ou Triflate

[NTf<sub>2</sub>] ou [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] ou [TFSI] : bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

[N(CN)<sub>2</sub>] ou [DCA]: dicyanamide

[TFA]: trifluoroacétate

[CH<sub>3</sub>COO]: acétate

[SA]: sinapinate

## Composés divers :

AgTf : trifluorométhanesulfonate d'argent

TMPD<sup>•+</sup>/TMPD : N, N, N', N'-tétraméthylphénylènediamine radical cation / N, N, N', N'-tétraméthylphénylènediamine

BQ/BQ<sup>•-</sup> : benzoquinone / radical de l'anion benzoquinone

[Cu(acac)(tem)]: cuivre(II) acétylacetonate-tétraméthyl-éthylènediamine

[BPh<sub>4</sub>] : tétraphénylborate

betaine Reichardt ou E<sub>T</sub>(30) : 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-Npyridino)phénolate

EDTA: acide éthylène diamine tétraacétique

FDS ou [NH<sub>2</sub>(NH)CSSC(NH)NH<sub>2</sub>]: formamidine disulfide

[Th] : thiourée

[Ox<sub>1</sub>X<sub>L</sub>] : oxydant confidentiel composé des ligands X



# Chapitre 1: Introduction

Aujourd'hui, l'un des objectifs majeurs de la chimie réside en la recherche, la découverte et l'exploitation de méthodes respectueuses de l'environnement. En effet, le développement durable s'impose comme un enjeu crucial, dont l'importance a été récemment symbolisée par l'attribution du prix Nobel de la paix en 2007. Aux défis gigantesques répondent de multiples approches. L'objectif est d'atteindre un développement qui soit à la fois socialement équitable, écologiquement durable et économiquement viable selon la règle des 3 « E » (équité, environnement et économie, interprétation francophone des 3 « P » : people, planet, profit). Contribuer à cette démarche devient essentiel, notamment dans le secteur de la chimie. Les attentes sont pressantes de la part du grand public, des organismes réglementaires et de tous les secteurs industriels où la chimie trouve ses applications. La chimie a aussi un rôle à jouer dans le cadre de problèmes environnementaux comme le réchauffement de la planète associé aux émissions de gaz à effet de serre. Cette nouvelle chimie doit viser la prévention. Elle doit concevoir et mettre en œuvre des procédés propres et sûrs, moins coûteux en matières premières, en énergie, et limitant la production de déchets et d'effluents. Le traitement et l'élimination de ces derniers doivent donc être pris en considération dès les phases précoces de recherche de nouveaux procédés. La mise au point d'une chimie « verte » n'a pas pour but d'éliminer les déchets, mais plutôt d'éviter d'en produire. Cette évolution est déjà engagée : méthodes de synthèse plus efficaces, activation, catalyse, optimisation et intensification de procédés, techniques performantes de traitement, autant de pistes actuellement défrichées par les chimistes.

La grande majorité des réactions de synthèse en chimie fine est réalisée dans des solvants organiques. Cependant, comme rappelé ci-dessus, la question de l'environnement suscite une profonde inquiétude dans le monde de la recherche industrielle et académique. L'un des aspects prioritaires vers lequel convergent nombre d'approches consiste à remplacer ou même à supprimer les solvants organiques, membres de la famille des COV (composés organiques volatils) responsables de la dégradation de la couche d'ozone, et participant ainsi au réchauffement climatique. Dans le domaine de la synthèse, les solvants organiques sont très souvent indispensables, en permettant la mise en contact effective des molécules réactives, en ajustant la viscosité du système réactionnel, ou en assurant un rôle de « tampon thermique »,

indispensable dans le cas de réactions exothermiques. Par contre, cette commodité se traduit par des inconvénients désormais inacceptables dans notre société : toxicité, souvent inflammabilité, émission de COV, etc.

Si ces solvants ne disparaissent pas complètement, il est vrai que les concepts de chimie verte nous conduisent à repenser systématiquement leur utilisation. Certains ont proposé de développer des réactions sans solvant. D'autres ont envisagé l'utilisation de nouveaux milieux comme les microémulsions, les fluides supercritiques, les phases fluorées et les **liquides ioniques**. Parmi ces propositions, ces derniers se révèlent particulièrement prometteurs. Plusieurs de leurs caractéristiques répondent aux critères recherchés, comme leur tension de vapeur quasi nulle qui interdit leur évaporation (et donc toute pollution atmosphérique) et facilite leur recyclage. La plupart d'entre eux semblent peu toxiques et sont ininflammables. Leur utilisation stimule l'imagination des chercheurs, tant pour leurs propriétés appropriées à la chimie éco-compatible, que pour les défis scientifiques nouveaux qu'ils suscitent. Modulables à l'infini, leurs propriétés physico-chimiques peuvent être finement ajustées en fonction de leur structure. Pour la première fois, le chimiste dispose de la possibilité d'assortir un solvant à une réaction en définissant, à priori, ses caractéristiques (température de fusion, viscosité, miscibilité avec d'autres solvants, fenêtre électrochimique, polarité, etc.).

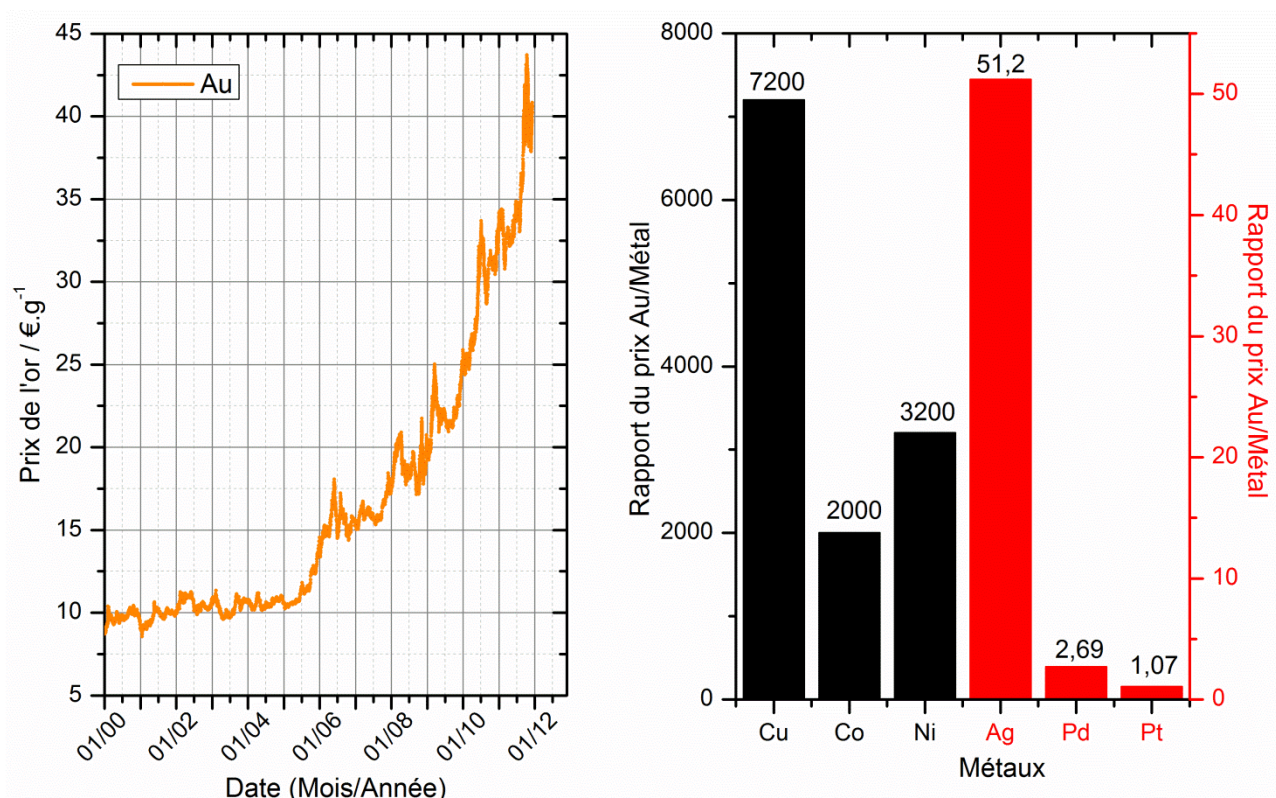
Les propriétés remarquables de ces nouveaux électrolytes leur octroient un avenir prometteur pour de nombreuses applications. À ce jour, on préconise leur utilisation dans les batteries, les piles à combustible, les supercondensateurs, la catalyse ou l'électrochimie. En marge de ces principaux champs d'applications, le vaste domaine que représente la récupération et plus spécifiquement l'hydrométallurgie, constitue une opportunité certaine pour l'utilisation des liquides ioniques.

Dans bon nombre de procédés, les systèmes hydrométallurgiques ont été pensés de façon à réduire les émissions de gaz et d'effluents. Pour autant, tous les procédés ne répondent pas aux exigences environnementales de demain. La récupération de métaux précieux contenus dans les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) fait état d'un niveau de dangerosité majeur. À ce jour, la récupération des métaux précieux nécessite l'utilisation de cyanure ou d'eau régale extrêmement nocifs et dangereux pour l'homme et l'environnement.

Dans un monde où la quantité d'appareils électroniques ne cesse de croître (les quantités de DEEE s'accroissent de 3 à 5% par an (cf. site Actu-environnement), où la miniaturisation et les avancées technologiques rendent rapidement obsolètes nos appareils électroniques, il est

primordial de les recycler et de les valoriser. En France, le renouvellement moyen d'un téléphone portable s'effectue tous les 18 mois, alors que leur durée de vie est trois fois plus élevée (valeur issue d'Actu-Environnement).

A cette frénésie de l'électronique et de la technologie, vient se greffer la limitation des ressources naturelles en métaux précieux qui, à ce jour, possèdent des propriétés indispensables à la réalisation d'outils électroniques performants (ordinateurs, téléphones mobiles,...). Ce sont ces mêmes métaux qui représentent, au sein d'un déchet électronique, la plus grande partie valorisable. Pour le comprendre, il suffit de suivre l'évolution du cours de l'or et de le comparer aux métaux nobles (Pt, Pd, Ag) et moins nobles (Cu, Ni et Co) (cf. Figure I.1).



**Figure I.1 : Le graphe de gauche représente l'évolution du prix de l'or entre janvier 2000 et novembre 2011. Le graphe de droite correspond au rapport du prix de l'or sur le prix de différents métaux établis d'après les valeurs des métaux du 1/11/2011 (données issues d'InfoMine : Mining Intelligence & Technology).**

On constate tout d'abord que le prix de l'or a quadruplé en l'espace de 7 ans (graphe de gauche) et que désormais son prix est semblable à celui du platine. Parallèlement,



l'histogramme de droite symbolise parfaitement l'intérêt économique de récupérer les métaux nobles, puisqu'il indique que le rapport du prix de l'or sur le prix du cuivre est de 7200, de 3200 pour le nickel et 2000 pour le cobalt. Nul besoin d'insister sur l'intérêt et le besoin immédiat de définir un système capable de conjuguer l'efficacité du processus au cyanure au caractère écologique, système rendu possible par l'utilisation des liquides ioniques. Dans une perspective d'industrialisation, tout projet nécessite de prendre en considération les aspects qualitatifs et économiques. La seule lixiviation de métaux précieux n'aura d'intérêt, que si elle est accompagnée d'une réalité industrielle sur le plan technologique et économique. Or, bien que les liquides ioniques soient prometteurs et qu'ils bénéficient d'une attention grandissante de la part des scientifiques, leur prix et leur méconnaissance limitent grandement leur utilisation.

C'est dans la perspective de répondre aux enjeux environnementaux et économiques que la société RECUPYL®, le laboratoire du LEPMI et L'ADEME ont élaboré un projet visant à récupérer les métaux précieux contenus dans les DEEE. Ces trois acteurs possèdent les compétences pour répondre aux problématiques scientifiques et industrielles. La société RECUPYL®, initiatrice du projet, possède la connaissance et la maîtrise des systèmes hydrométallurgiques. Le laboratoire du LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces) possède des outils et un savoir scientifique indispensable à la réalisation d'un projet de recherche. Enfin, les qualités d'expertises et de conseils de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) sont indispensables pour orienter le choix des acteurs. Elle aide en outre au financement du projet, de la recherche à la mise en œuvre.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse qui vise à utiliser les liquides ioniques pour la récupération des métaux précieux contenus dans les DEEE. Les défis et les exigences scientifiques et industrielles sont multiples et de différentes natures. Pour le comprendre, il suffit de donner la date de mise en activité du processus au cyanure. Le premier brevet date du 19/10/1887 par J.S MacArthur et les frères W et R.W. Forrest <sup>[1]</sup>. Nous verrons qu'en dépit du nombre de procédés considérés depuis plus d'un siècle, aucun système n'a permis d'égaliser les performances économiques d'un traitement au cyanure. Ceci en dit long sur le défi scientifique que représente la récupération des métaux précieux et plus spécifiquement de l'or en milieu liquide ionique.

Afin de bien comprendre la démarche de recherche, il est impératif de préciser l'objectif du projet. Le but est de développer une voie innovante de recyclage hydrométallurgique des métaux précieux dans les DEEE. A la différence des voies actuellement utilisées (traitement thermique, traitement chimique en milieu cyanuré ou eau régale), cette technologie doit i) diminuer les émissions aqueuses et gazeuses, ii) éliminer les risques liés à l'utilisation de cyanure ou d'acides et iii) diminuer la consommation en réactifs. Un liquide ionique peut remplir ces trois fonctions à la condition d'être réutilisable. En somme, il est impératif que le LI reste intact afin qu'il puisse fonctionner sur plusieurs cycles de récupération. En conséquence, les rejets et le coût du liquide ionique seront abaissés. Toutefois, le LI ne permettra pas d'assurer le processus de récupération. En effet, la lixiviation d'un déchet impose l'utilisation de composés organiques et de sels métalliques. Ces composés devront également être réutilisables et présenter un faible impact environnemental. Enfin, un processus hydrométallurgique à caractère industriel impose de considérer les différentes étapes de récupération avec des conditions simples de mise en œuvre, c'est-à-dire avec un procédé capable de fonctionner à l'air ambiant. Or, nous verrons que l'eau contenue dans l'air peut avoir des effets dramatiques sur certains liquides ioniques.

Pour satisfaire aux différentes exigences, les recherches doivent, en tout premier lieu, être orientées sur un état de l'art des DEEE, des caractéristiques d'un processus hydrométallurgique et des propriétés des liquides ioniques. Ainsi, le chapitre 1 traitera de ces différents aspects afin d'établir une base de connaissances indispensables aux choix du milieu.

Ensuite, le chapitre 2 doit permettre d'identifier un milieu lixiviant pour les métaux précieux (principalement l'or). Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux composés qui, par le passé, ont été envisagés pour la lixiviation de l'or en milieu aqueux et milieu liquide ionique. Dans un second temps, une partie résultat traitera des aspects de stabilité (électrochimique et thermique) et de solubilité des liquides ioniques. Après l'identification de différents systèmes lixivants, nous présenterons les résultats relatifs à la lixiviation de l'or et proposerons un milieu pour la lixiviation des DEEE.

Le chapitre 3 s'intéressera aux étapes de la dissolution électrochimique ou chimique des métaux précieux. Cette partie traitera de la cinétique de lixiviation, des limitations et des mécanismes de passage en solution. Ainsi, les limitations par le transfert de charge et/ou le transport de matière seront étudiées. Par ailleurs, ce chapitre s'intéressera aux phénomènes de passivation qui peuvent intervenir en présence d'eau.

Enfin, le chapitre 4 traitera des paramètres physico-chimiques indispensables à la réalisation d'un processus hydrométallurgique (lixiviation, électrolyse,...). Ainsi, la viscosité et la conductivité des liquides ioniques seront étudiées car ces données sont indispensables pour appréhender une approche de type procédé. La dernière partie traitera du procédé hydrométallurgique dans son ensemble et présentera un test de lixiviation en conditions réelles sur des déchets de cartes électroniques. Enfin, une partie critique traitera de la toxicité et de l'intérêt des liquides ioniques pour l'utilisation d'une chimie qualifiée de « verte ».

## Références bibliographiques

[1] J S MacArthur, R W Forrest and W Forrest in *Process of obtaining gold and silver from ores*, Vol. 14174 British patent, **1887**.

# **Chapitre 1: État de l'art des DEEE et des propriétés des liquides ioniques pour un procédé hydrométallurgique**

La première partie de ce chapitre traite de la nature et de la composition des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) ainsi que des procédés permettant leurs récupérations. Les principales étapes qui mènent à la récupération de métaux précieux lors d'un processus hydrométallurgique seront ensuite décrites. Enfin, nous discuterons de l'intérêt et des limitations des procédés et des électrolytes aqueux vis-à-vis des enjeux environnementaux.

La seconde partie sera exclusivement dédiée aux liquides ioniques. Ils seront introduits à travers leur définition, leur historique et leurs grandes familles. Puis, nous présenterons leurs voies de synthèse et leurs différentes propriétés physico-chimiques. Nous verrons que, bien que ces électrolytes soient désormais étudiés par un grand nombre de groupes de recherche, la méconnaissance des mécanismes à l'origine de leurs propriétés et leurs prix sont des freins à leur développement industriel.

## **1. Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)**

Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) proviennent des équipements qui fonctionnent grâce au courant électrique ou à des champs électromagnétiques, qu'ils mesurent, transfèrent ou utilisent, à condition qu'ils utilisent une tension ne dépassant pas 1000 volts en courant alternatif et 1500 volts en courant continu. On distingue dix catégories (d'après la directive européenne 2002/96/CE, cf. site ADEME section DEEE cadre réglementaire) comprenant les appareils ménagers volumineux (réfrigérateurs) et ceux de petites tailles (cafetières), les équipements informatiques (ordinateurs), le matériel d'éclairage (sauf ampoules et appareils domestiques d'éclairage), les outils électriques et électroniques (perceuses,...), les jouets, les équipements de loisirs et de sport (consoles de jeux), les dispositifs médicaux (thermomètres,...), les instruments de surveillance et de contrôle (par exemple les détecteurs d'incendie) et les distributeurs automatiques.

Chaque année, environ 600 millions d'équipements sont déclarés mis sur le marché en France ce qui représente plus de 1,6 millions de tonnes (soit 25 kg/an/habitant). Plus de 80% de ces équipements sont de type « ménager ». L'estimation du gisement en DEEE est complexe, compte tenu notamment de la diversité des appareils, de leur durée de vie variable. Le gisement annuel des DEEE ménagers est estimé entre 16 et 20kg/an/habitant. On notera que 371 000 tonnes de DEEE ménagers ont été collectés en 2009, soit 5,7 kg/an/hab, tandis que l'objectif à l'horizon 2014 est de 10 kg/an/hab (données issues du rapport de synthèse annuelle 2009 de l'ADEME).

L'organisation de la filière de récupération des DEEE est différente suivant qu'il s'agisse de DEEE ménagers ou professionnels. Deux possibilités d'organisation existent pour le traitement des DEEE ménagers : soit le producteur met en place un système individuel de collecte et de traitement (aujourd'hui aucun système individuel n'est approuvé), soit il adhère à un éco-organisme agréé (quatre éco-organismes : Ecologic, Eco-systèmes, ERP et Recylum) pour la collecte et le traitement des équipements ménagers. Le traitement de la filière professionnelle est semblable, mais des modalités de gestion de la fin de vie peuvent être conclues entre les producteurs et les détenteurs finaux des DEEE, par le biais de contrats directs.

## 1.1. Natures et compositions

Les DEEE sont des déchets très variés et de composition complexe. Ainsi, une composition type ne peut être définie. Cependant, ils sont essentiellement composés de métaux ferreux et non ferreux (10 à 85% en masse), de matériaux inertes comme le verre (hors tube cathodique), le bois, le béton (0 à 20%) ou les plastiques, voire de composants spécifiques pouvant être potentiellement dangereux pour la santé et l'environnement (piles et accumulateurs, relais ou commutateurs au mercure,...). En somme, le déchet peut être défini comme un mélange de métaux comme le cuivre, l'aluminium et l'acier, attachés, recouverts ou mélangés à différents types de plastiques ou de céramiques. Enfin, certains déchets comme les cartes électroniques contiennent des métaux précieux qui sont généralement déposés sur un substrat. Nous allons nous intéresser tout particulièrement à cette classe de déchets avec une fraction massique importante en métaux précieux.

En effet, ces déchets électroniques sont considérés comme un des principaux matériaux à recycler car ils contiennent d'une part des métaux précieux (Pt, Pd, Rh, Au, Ag) et, d'autre part, des métaux de base qui peuvent se révéler dangereux comme les métaux lourds pour l'environnement (Pb, Cd,...). Le développement de l'informatique, de l'automatisme et, d'une façon générale, des industries alimentant le secteur audiovisuel font prévoir une abondance de ce type de déchets à recycler. Pour le moment, on ne recycle en Europe que 10 % des déchets électroniques <sup>[1]</sup> car le coût de la récupération est souvent plus élevé que celui des valeurs contenues dans les déchets.

Les contenus en métaux non ferreux et en métaux précieux ont diminué avec le temps. Ainsi, il y a trente ans, la proportion de métaux de base était voisine de 80 % alors qu'actuellement elle n'est plus que de 40 % dont le cuivre (20 %), le fer (8 %), le nickel (2 %), l'étain (4 %), le plomb (2 %), l'aluminium (2 %), le zinc (1 %). Des métaux précieux sont incorporés en faible quantité massique : 0,1 à 0,2 % d'or, 0,2 % d'argent, 0,005 % de palladium, 0,001 % de platine, 0,00002 % de rhodium. Malgré leur faible teneur dans les déchets, les métaux précieux ont été depuis toujours la justification du recyclage des déchets électroniques car ils représentent la principale valeur économique.

La récupération de l'or a été pendant longtemps le but primordial car de 1950 à 1990 des quantités considérables d'or ont été utilisées par l'industrie électronique. Les matières plastiques représentent environ 30 % en masse et sont constituées pour 75 % de polymères C-H-O tels que le polypropylène, le polyéthylène, les polyesters, les polycarbonates et le phénolformaldéhyde, le restant (25 %) étant représenté par des polymères halogénés (polyvinylchlorure, polytétrafluoréthylène) et par des polymères azotés. Les oxydes réfractaires ou céramiques constituent environ les 30 % en masse restante : ce sont la silice (15 %), l'alumine (6 %), les oxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux (6 %) et le titanate de barium (3 %).

La connaissance des objets à l'origine des déchets électroniques est une donnée fondamentale pour établir les conditions physico-chimiques du recyclage. Parmi les principaux matériels où on retrouve des métaux précieux, on peut citer les connecteurs, les lecteurs de disques durs, les circuits intégrés, les transistors, les relais et les circuits résistance-inductance-capacitance et les commutateurs. L'or et le palladium peuvent être déposés sur des fiches ou des laminés de cuivre, l'or peut également être utilisé sous forme de fils fins pour les connexions, l'argent et l'or déposés sur du nickel ou du fer, l'argent et le palladium sous forme de multicouches, etc. Les métaux précieux entrent aussi dans la composition d'alliages spéciaux. Des déchets très recherchés pour leur homogénéité et leur teneur en métaux non ferreux et précieux sont les commutateurs (Co : 49 % ; Fe : 48 % ; V : 2 % ; Au : 0,5 % ; Rh : 0,4 %), matériels très utilisés dans l'industrie de la communication. Il existe enfin les relais magnétiques dont les contacts sont recouverts de métaux précieux électro-déposés.

Le Tableau 1.1 présente des exemples de la composition en métal de différents déchets électroniques. Soulignons que la teneur du déchet va considérablement varier suivant la période et l'origine de fabrication. Il n'y a pas de moyenne globale de composition pour les déchets électroniques, mais une moyenne typique pour une période et un fabricant. Cette variation s'explique par une évolution technologique, notamment de la microélectronique. Par le passé (années 80), les épaisseurs des couches des contacts se situaient entre 1 et 2,5  $\mu\text{m}$  ce qui aujourd'hui, est réduit entre 300 et 600 nm. Ainsi, on observe que les métaux précieux constituent une très faible fraction massique du déchet électronique. Pour autant, l'intérêt économique de leur recyclage n'en reste pas moins intéressant. Le Tableau 1.2 montre que les métaux précieux contenus dans les téléphones portables, calculatrices ou les cartes de circuits imprimés représentent plus de 70% de la valeur des déchets électroniques.

Derrière les métaux précieux, suivent le cuivre et le zinc, alors que l'aluminium, le plomb et le fer ont une valeur moindre (suivant la valeur du prix des métaux du 24 octobre 2007) <sup>[2]</sup>.

**Tableau 1.1 : Composition massique en métaux pour différents déchets électroniques <sup>[2]</sup>.**

Electronic waste	Weight (%)					Weight (ppm)			Refs.
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd	
TV board scrap	28	10	10	1.0	0.3	280	20	10	[10]
PC board scrap	7	20	5	1.5	1	1000	250	110	[10]
Mobile phone scrap	5	13	1	0.3	0.1	1380	350	210	[10]
Portable audio scrap	23	21	1	0.14	0.03	150	10	4	[10]
DVD player scrap	62	5	2	0.3	0.05	115	15	4	[10]
Calculator scrap	4	3	5	0.1	0.5	260	50	5	[10]
PC mainboard scrap	4.5	14.3	2.8	2.2	1.1	639	566	124	[11]
Printed circuit boards scrap	12	10	7	1.2	0.85	280	110	–	[12]
TV scrap (CRTs removed)	–	3.4	1.2	0.2	0.038	20	<10	<10	[13]
Electronic scrap	8.3	8.5	0.71	3.15	2.0	29	12	–	[14]
PC scrap	20	7	14	6	0.85	189	16	3	[15]
Typical electronic scrap	8	20	2	2	2	2000	1000	50	[16]
E-scrap sample 1	37.4	18.2	19	1.6	–	6	12	–	[17]
E-scrap sample 2	27.3	16.4	11.0	1.4	–	210	150	20	[17]
Printed circuit boards	5.3	26.8	1.9	–	0.47	3300	80	–	[18]
E-scrap (1972 sample)	26.2	18.6	–	–	–	1800	220	30	[8]
E-waste mixture	36	4.1	4.9	0.29	1.0	–	–	–	[19]

Note that “–” denotes not reported.

**Tableau 1.2 : Distribution de la valeur des déchets électroniques suivant la teneur et le prix du métal <sup>[2]</sup>.**

Electronic waste	Value-share (%)								Sum of precious metals
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd	
Prices <sup>a</sup> (\$/tonne)	300	7736	2475	3580	31150	430000	24490000	11660000	
TV board scrap	4	39	13	2	5	6	25	6	37
PC board scrap	0	16	1	1	3	4	62	13	79
Mobile phone scrap	0	8	0	0	0	5	67	19	91
Portable audio scrap	3	78	1	0	0	3	12	2	17
DVD player scrap	17	35	4	1	1	4	33	4	42
Calculator scrap	1	12	6	0	8	6	64	3	73
PC mainboard scrap	0	6	0	0	2	2	81	8	91
Printed circuit boards scrap	1	19	4	1	6	3	66	–	69
TV scrap (CRTs removed)	–	82	9	2	4	3	–	–	3
Electronic scrap	1	38	1	6	36	1	17	0	18
PC scrap	3	28	18	11	14	4	20	2	26
Typical electronic scrap	0	5	0	0	2	3	87	2	92
E-scrap sample 1	5	60	20	2	–	–	13	–	13
E-scrap sample 2	1	22	5	1	–	2	65	4	70
Printed circuit boards	0	37	1	–	3	25	35	0	60
E-scrap (1972 sample)	1	19	–	–	–	9	66	5	80

<sup>a</sup> The metal price data are from London Metal Exchange (LME) official prices for cash seller and settlement on the 24th October, 2007.

Cette analyse met en évidence la singularité de la teneur en métal précieux et plus globalement en métal au sein des déchets électroniques. Ces différences sont plus spécifiquement marquées suivant la nature et la période de fabrication des composants.



La quantité d'or dans les minerais est variable et se situe généralement vers 1,5 g par tonne de minerais <sup>[3]</sup>. A titre de comparaison la concentration en or dans un téléphone mobile est 200 fois plus importante que dans une mine d'or d'Afrique du sud.

## **1.2. Traitements**

Le premier stade de traitement des déchets est le démantèlement. L'étape de démontage-démantèlement est une opération fondamentale basée sur le jugement de l'opérateur qui identifie visuellement les matériaux. Il doit permettre d'enlever les composants et assemblages contenant des matériaux à risque (ex : batteries), les composants réutilisables et les composants ne nécessitant pas de broyage (ex : cartouche de toner). Par la suite, un traitement mécanique, approprié au matériau à traiter, est réalisé au niveau du matériel démantelé. Il peut être suivi d'une incinération pour la combustion des plastiques résiduels (température voisine de 1000 °C) et d'un échantillonnage visant à la séparation physique de phases (tel que la séparation magnétique).

A la suite du prétraitement, deux procédés permettent l'extraction des métaux. La pyroméallurgie qui repose sur un traitement thermique à haute température et l'hydroméallurgie qui est un traitement chimique. Ces deux méthodes ont un coût énergétique lié à une succession d'opérations élémentaires pour l'élaboration et la séparation des métaux. En comparant les deux procédés, l'hydroméallurgie apparaît plus appropriée à la récupération de métaux précieux. D'une part cette méthode est moins coûteuse en énergie (températures inférieures), d'autre part, de petites unités peuvent être conçues à des coûts réduits.

Bien que l'impact environnemental soit non nul, l'hydroméallurgie offre de meilleures perspectives pour réduire les coûts énergétiques vis-à-vis des traitements de déchets électroniques. Pour cette raison, un processus de type hydroméallurgique sera considéré pour la récupération des métaux précieux.

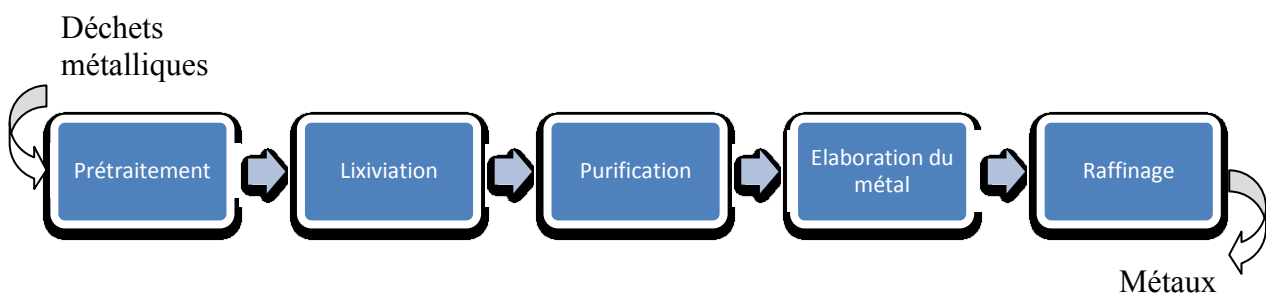
## 2. Recyclage des métaux précieux par un processus hydrométallurgique

L'hydrométallurgie s'est fortement développée depuis le début du siècle et a souvent pris le pas sur des procédés pyrométallurgiques pour la production de nombreux métaux (Zn, Ni, Cu).

L'hydrométallurgie consiste en une succession d'opérations chimiques et électrochimiques caractérisées par la mise en solution d'un métal et son élaboration à partir de cette solution. Tout d'abord utilisée pour le traitement de minerais, elle est employée depuis une quinzaine d'années dans le traitement de déchets métalliques. Nous verrons tour à tour, les diverses étapes d'un traitement hydrométallurgique et les spécificités liées à la récupération de métaux précieux.

### 2.1. L'hydrométallurgie

Quelque soit le métal (précieux ou non précieux) que l'on souhaite récupérer, l'hydrométallurgie nécessite une succession d'opérations chimiques. Elle comprend principalement les étapes décrites sur la Figure 1.1.



**Figure 1.1 : Les différentes étapes pour le traitement de déchets par hydrométallurgie.**

Tout d'abord il y a une ou des opérations de prétraitement pour conditionner le métal sous une forme lixiviable ou pour le concentrer. La purification de la solution n'est pas forcément nécessaire si le minerai ou le déchet traité contient peu ou pas d'impuretés solubles.

A ces opérations doivent s'ajouter l'élaboration du métal et le raffinage. Bien souvent, un raffinage est nécessaire afin de conditionner le métal sous une forme commercialisable (lingots...).

### **2.1.1. Prétraitement**

Le prétraitement permet de retirer un certain nombre de métaux ou de matériaux susceptibles de ralentir ou de modifier les étapes de lixiviation et d'élaboration du métal à extraire. Divers types de traitement peuvent être effectués :

- i) une séparation physique, durant laquelle le métal reste sous une forme chimique inchangée. Elle peut être réalisée par différentes méthodes telles que la densimétrie, la flottation ou la séparation magnétique,
- ii) un grillage du solide afin d'obtenir des oxydes plus solubles,
- iii) un lavage à l'eau permet d'éliminer les sels solubles dans la solution de lixiviation.

### **2.1.2. Lixiviation**

La différence majeure pour la récupération des métaux précieux résidera dans la nature de la solution lixivante. La lixiviation consiste à mettre en solution, sous forme ionique, le ou les métaux recherchés. Le but est de déterminer le type de lixiviat optimal en termes de consommation et de coût de réactifs de solubilisation minimale d'impuretés, d'entretien du matériel et du coût de traitement des rejets. En fonction du métal à extraire et du solide à traiter (impuretés présentes), différentes solutions de lixiviation peuvent être employées. La plus courante pour les métaux précieux est la lixiviation cyanurée. Il a été trouvé que le taux de corrosion suivait l'ordre  $Au > Ag > Pd > Pt$  <sup>[4]</sup>. Bien que les platinoïdes puissent passer en solution, le procédé vise avant tout l'extraction d'or. La lixiviation chlorurante <sup>[5]</sup> montre également un intérêt vis-à-vis de l'or, du platine et du palladium. D'autres systèmes ont été considérés tels que les procédés au thiosulfate ammoniacal <sup>[6]</sup>, à la thiourée <sup>[7]</sup> ou à l'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique) <sup>[8]</sup>. Ces dernières ont montré des limitations, mais ces aspects seront plus amplement discutés dans le chapitre 2 qui sera consacré à la nature du bain lixiviant.

Enfin, soulignons que, suite à la mise en solution des métaux, une séparation solide/liquide est indispensable pour séparer le résidu inerte de la solution de lixiviation. Trois techniques sont principalement mises en œuvre : la décantation, la filtration ou la centrifugation.

### **2.1.3. Purification**

La lixiviation étant rarement totalement sélective, la solution contient des impuretés qui peuvent perturber l'élaboration de métal désiré ou nuire à sa pureté. Une extraction de ces éléments potentiellement gênants est donc nécessaire. Elle consiste à transférer les impuretés de la solution à une autre phase. Diverses techniques ont été employées pour la purification des bains, telles que la cémentation électrochimique, l'adsorption sur des résines échangeuses d'ions, de façon plus étendue la cristallisation (passage de la phase soluble à une phase solide) ou la séparation électrolytique (réduction des ions métalliques) sont également des voies courantes pour la purification. Généralement, les métaux précieux sont extraits de la solution par cémentation <sup>[9]</sup> ou par l'adsorption sur des résines échangeuses d'ions <sup>[10, 11]</sup>. Parfois, l'étape de purification coïncide avec l'étape d'élaboration du métal comme dans le cas de la cémentation de l'or par le zinc.

### **2.1.4. Elaboration du métal**

Cette étape consiste à réduire les ions métalliques en solution jusqu'au métal. Différentes techniques sont employées telles que la cémentation, la précipitation ou en encore l'électrodéposition <sup>[12]</sup>. La technique employée sera conditionnée par des aspects économiques mais également par l'état final du composé métallique. L'électrodéposition sera préférée pour un métal massif, tandis que la précipitation sera mise en oeuvre pour l'obtention d'un sel métallique.

Le processus de cémentation (utilisation de zinc principalement) a été utilisé dès 1890, pour récupérer l'or des solutions de cyanure. Le procédé actuel mondial est le processus « Merrill-Crowe »<sup>[9]</sup>, la réaction est rapide et complète. Cependant, le ciment contient du cuivre et des métaux nobles autres que l'or. En règle générale, une étape de fusion succède à la cémentation sur zinc, qui elle-même est précédée d'un lavage à l'acide pour extraire le zinc.

### **2.1.5. Raffinage du métal**

Une fois le métal extrait, un raffinage est généralement nécessaire afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés, pour obtenir des taux de puretés pouvant aller jusqu'à 99,993 %. Différentes techniques peuvent être mises en œuvre. Le raffinage des métaux précieux par voie électrolytique est préféré dans les installations industrielles. Le métal à purifier est mis en solution en l'utilisant comme anode, alors qu'il est déposé à la cathode de manière sélective. Seuls le métal à raffiner et les métaux plus électropositifs sont oxydés et passent en solution.

En conclusion, l'hydrométallurgie fait appel à des notions de chimie, d'électrochimie, de génie des procédés et nécessite une pluridisciplinarité importante. Il est clair que le processus hydrométallurgique sera conditionné par la composition et la nature du déchet, ainsi que par la qualité du métal résiduel souhaité. Bien que ce ne soit pas la seule étape importante, la lixiviation apparaît comme l'étape déterminante pour la récupération des métaux précieux. Elle conditionne la vitesse de mise en solution, la sélectivité, la dangerosité et le caractère polluant du processus (bain de cyanure ou eau régale). C'est pour cette raison que cet aspect sera plus largement discuté dans le chapitre 2.

## **2.2. Considérations environnementales et perspectives pour une chimie « verte »**

D'une façon générale, les objectifs techniques du recyclage des métaux précieux s'accompagnent du souci de récupérer efficacement tous les métaux, de contrôler de façon très efficace les effluents et les émissions gazeuses, de proscrire l'emploi de tout réactif toxique, de recycler au maximum les réactifs utilisés et de réduire les consommations énergétiques. Pour ce dernier point, l'hydrométallurgie a un impact environnemental plus faible que la pyrométallurgie. Bien que globalement les volumes de déchets soient souvent équivalents, les rejets dans l'air sont, par contre, extrêmement importants dans un processus pyrométallurgique. Ces rejets nécessitent des techniques de traitement plus coûteuses et plus pointues que celles employées pour l'eau. De plus, les rejets de CO<sub>2</sub> sont importants, ce qui conduit à l'augmentation de l'effet de serre.

Toutefois, les procédés hydrométallurgiques ont un impact environnemental non négligeable qui doit être pris en considération. Les installations hydrométallurgiques sont d'ailleurs considérées comme des installations classées. Leurs rejets sont donc soumis à autorisation et contrôlés régulièrement. L'hydrométallurgie faisant généralement appel à des solutions acides ou basiques, des rejets liés à des purges ou des lavages sont nécessaires. Une installation de traitement d'eau est obligatoire pour éliminer les métaux en solution avant un rejet dans le milieu naturel. Une neutralisation des effluents étant nécessaire, les rejets de sels sous forme de chlorures ou de sulfates seront importants. Le volume de déchets généré peut être aussi très important. En effet, du fait qu'ils contiennent des métaux et des espèces dangereuses, ces déchets sont considérés comme nocifs pour l'environnement et doivent être envoyés en centre d'enfouissement technique ou stockés sur le site dans des bassins ou des alvéoles étanches.

Ainsi, il est impératif de mettre en œuvre une technologie qui permette de récupérer les métaux précieux sans avoir les inconvénients des émissions de procédés thermiques ou les risques de rejets de cyanures ou d'acides, en particulier avec une approche basée sur le concept d'une « chimie verte » utilisant des électrolytes non volatils qui ne se dégradent pas et qui sont réutilisables. Une chimie présentant plusieurs avantages tels que la diminution des émissions gazeuses et aqueuses, l'élimination des risques pour les opérateurs et l'environnement (cyanure et acides) ainsi qu'une diminution de la consommation en réactifs. Les liquides ioniques présentent les propriétés physico-chimiques pour répondre à l'ensemble de ces critères. Nous verrons qu'ils constituent une véritable opportunité pour le recyclage des déchets et la récupération des métaux précieux et plus largement pour la chimie.

### 3. Les liquides ioniques

#### 3.1. Définition, catégories et historique

A la question qu'est-ce qu'un liquide ionique (LI), on peut en préambule donner une définition simple et sommaire, stipulant qu'un **LI est un fluide ionique issu d'un sel fondu dont la température de fusion est au dessous ou proche de 100°C**.

Cette définition arbitraire en dit peu sur la nature de l'électrolyte, mais à l'avantage de les distinguer des sels fondus ordinaires dont la température de fusion est bien supérieure. On

notera que cette définition induit que le fluide soit entièrement ou partiellement sous forme ionique.

A partir de cette définition, on distinguera dans la littérature des sous catégories et des dénominations distinctes pour des LIs dont la composition et les propriétés physiques et chimiques sont extrêmement différentes. Dans certains cas, le même liquide ionique sera présenté avec deux dénominations distinctes. Bien qu'il soit parfois difficile de s'y retrouver, un consensus est admis sur la nature de ces électrolytes. La communauté scientifique identifie un LI comme un électrolyte constitué d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique.

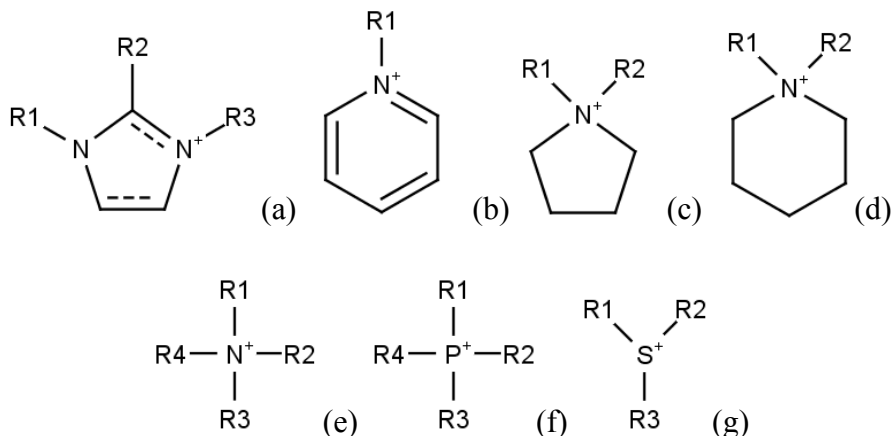
La classification de ces LIs a une origine multiple qui est à la fois historique, physico-chimique et liée à la méthode de synthèse de ces électrolytes. Historiquement, l'éthanol-ammonium nitrate fut le « premier » liquide ionique découvert en 1888 par Gabriel <sup>[13]</sup>, lequel possède un point de fusion compris entre 52 et 55°C. Ce type de liquide ionique est d'ailleurs un liquide ionique dit protique (Protic Ionic liquids PILs). Ces LIs se distinguent par leurs méthodes de synthèse qui mettent en jeu un acide et une base de Brønsted, laquelle induit un proton sur le cation du PIL. On parlera de LIs aprotique (Aprotic Ionic liquids AILs) pour les autres liquides ioniques, même si un proton est placé sur l'anion du liquide ionique. L'un et l'autre (PIL et AIL) peuvent être parfois apparentés à des liquides ioniques de type « acide de Brønsted » <sup>[14, 15]</sup>.

Cependant, le premier sel fondu liquide à température ambiante ( $T_{\text{fusion}} = 12^{\circ}\text{C}$ ) fut l'éthyl-ammonium nitrate (EAN) décrit et synthétisé par Paul Walden <sup>[16]</sup> qui, par ailleurs, est un liquide ionique protique. Aujourd'hui, pour des raisons évidentes de température, une grande attention est portée à cette classe de liquide ionique que l'on retrouve sous la dénomination de RTILs (Room Temperature Ionic Liquids).

L'ascension de ces sels fondus basses températures fut longue, notamment du fait de l'intérêt porté sur les sels fondus hautes températures pour lesquels la formation d'eutectiques peut abaisser sensiblement la température de travail. Néanmoins, les travaux sur les batteries de l'académie de l'US Air Force en 1948 ont donné lieu à des brevets et initié de nouveaux types de LIs formulés par des eutectiques entre un chloro-aluminate ( $\text{AlCl}_3$ ) et le 1-éthyl-pyridinium halogéné <sup>[17, 18]</sup>. La première étude électrochimique sur les chloro-aluminates a été reportée en 1975 <sup>[19]</sup>.

Liquides à température ambiante, ces eutectiques à base d'haloaluminate souffrent d'une haute sensibilité à l'humidité, nécessitant des conditions spécifiques pour éviter leurs hydrolyses (anhydre,...) <sup>[20]</sup>.

Ainsi, des travaux de recherche sont menés sur l'obtention d'une nouvelle génération de liquides ioniques pouvant être manipulés, stockés et stables sous condition atmosphérique. Ces travaux conduisent à l'apparition de LIs de seconde génération composés par exemple de cations imidazolium et d'anions tétrafluoroborate <sup>[21]</sup> et hexafluorophosphate <sup>[22]</sup>. Ces liquides ioniques possèdent des anions discrets (une seule entité telle que les anions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) et se distinguent des LIs de première génération pour lesquels il est nécessaire de réaliser des eutectiques à base d'haloaluminate (mélanges). Cette période marque un tournant dans l'intérêt des liquides ioniques qui sont désormais considérés comme stables vis-à-vis de l'humidité et de l'air. Il s'en suit de nombreux travaux pour la formulation des RTILs à partir de différents types de cations et d'anions dont la combinaison est aussi vaste que notre imagination. Il a d'ailleurs été avancé que un trillion ( $10^{18}$ ) de liquides ioniques pouvaient être réalisés <sup>[23]</sup>. La Figure 1.2 représente des cations aromatiques et aliphatiques rencontrés très fréquemment en milieu liquide ionique.



**Figure 1.2 : Cations fréquemment rencontrés dans les liquides ioniques avec des cations aromatiques : Imidazolium (a), Pyridinium (b), pyrrolidinium (c) et pipéridinium (d) et aliphatiques : Ammonium quaternaire (e), phosphonium (f) et sulfonium (g). Avec R1, R2, R3 et R4 des radicaux alkyles.**

Ces cations sont associés le plus souvent aux anions : tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), trifluorométhanesulfonate ( $\text{OTf}^-$ ), (trifluorométhylsulfonyl)imide ( $\text{NTf}_2^-$ ), trifluoroacétate ( $\text{ATF}^-$ ), thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) et dicyanamide ( $\text{DCA}^-$ ).



Tandis que les liquides ioniques à base d'aluminium ont constitué un fort champ d'investigation, nombre de métaux doivent être considérés pour le dépôt électrolytique en milieu liquide ionique.

Ainsi, ont été développés d'autres types d'eutectiques que l'on peut exprimer sous la formule générale  $[\text{Cat}]^+.[\text{X}]^-.z[\text{Y}]$ , où  $[\text{Cat}]^+$  est le cation du LI (généralement ammonium),  $[\text{X}]^-$  l'anion halogénure (généralement  $\text{Cl}^-$ ),  $[\text{Y}]$  un acide de Lewis ou de Brønsted qui peut être complexé par l'anion  $\text{X}^-$  du liquide ionique et  $z$  le nombre de molécules  $\text{Y}$ . Ces types d'eutectiques sont subdivisés en trois catégories suivant la nature de  $\text{Y}$ , telles que <sup>[24, 25]</sup> :

**Eutectique type 1** :  $\text{Y} = \text{MCl}_x$  avec  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}$

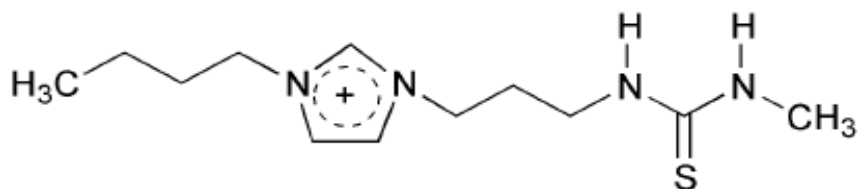
**Eutectique type 2** :  $\text{Y} = \text{MCl}_x.y\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$

**Eutectique type 3** :  $\text{Y} = \text{RZ}$  avec  $\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{COOH}, \text{OH}$

L'ajout de l'agent complexant,  $\text{Y}$ , a pour effet de délocaliser la charge sur l'anion. Ces eutectiques ont ainsi l'avantage d'abaisser sensiblement le point de fusion, d'être insensibles à l'eau et ne requièrent qu'un simple mélange pour leur élaboration. Notons que dans la littérature, ces liquides ioniques sont parfois mentionnés comme des DES (Deep Eutectic Solvents) <sup>[26]</sup>.

Enfin, à l'aube de l'an 2000, une nouvelle classe de liquides ioniques est apparue sous la l'acronyme anglophone « TSIL » (Task-Specific Ionic Liquid) <sup>[27]</sup>. Ce groupe de LI incorpore un groupe fonctionnel dans la structure même de l'ion. Ces groupes fonctionnels sont liés de façon covalente au cation, à l'anion ou, dans certains cas, aux deux types d'ions. Dès lors, le liquide ionique peut conjuguer le rôle de milieu réactionnel à celui de réactif ou catalyseur au sein d'un processus. Ces types de LIs ont notamment été utilisés pour l'extraction d'actinides contenus dans l'eau, ainsi que l'extraction de mercure ou de cadmium en solution aqueuse <sup>[28, 29]</sup>.

Dans ce dernier cas, les liquides ioniques étaient fonctionnalisés par une molécule de thiourée (ou bien des dérivés) greffée sur la chaîne alkyle du cation, tandis que le liquide ionique était pourvu d'un anion  $\text{PF}_6^-$  afin de le rendre hydrophobe et immiscible vis-à-vis de la solution aqueuse (cf. Figure 1.3) :



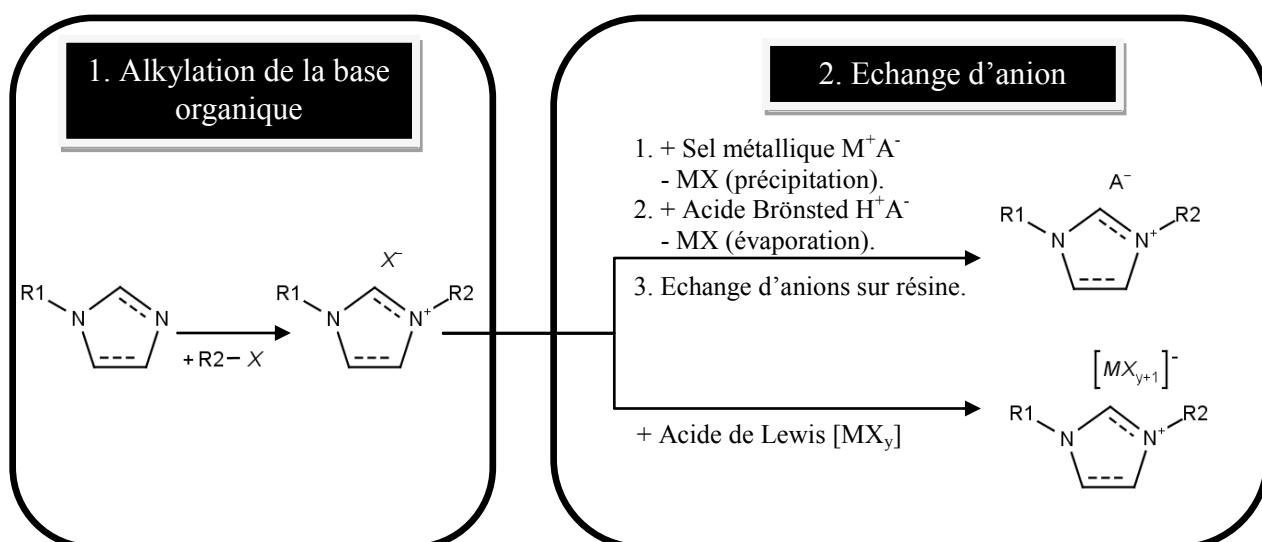
**Figure 1.3 : Structure d'un cation dialkylimidazolium fonctionnalisé avec une molécule de thiourée pour l'obtention d'un TSIL <sup>[28]</sup>.**

Pour conclure, cette brève description des différentes classes de liquides ioniques montre bien le champ d'investigation que possèdent ces sels fondus basses températures. En effet, que ce soit au travers des LIs de première génération (eutectique), de seconde génération (anion discret) ou de LIs fonctionnalisés (TSILs), il existe une multitude de combinaisons qui donnent lieu à des propriétés physico-chimiques propres à chaque LI. Ces variétés doivent permettre de répondre aux spécificités des processus complexes et variés de la chimie et de l'électrochimie.

## 3.2. Synthèse

### 3.2.1. Liquides ioniques aprotiques

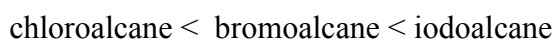
La synthèse des liquides ioniques aprotiques est habituellement divisée en deux étapes. La première étape consiste à synthétiser le cation par une étape de quaternisation. La seconde étape permet d'obtenir le liquide ionique souhaité au travers une réaction d'échange des anions (cf. Figure 1.4). Dans la partie qui suit, nous discuterons plus spécifiquement des liquides ioniques de type dialkyl-imidazolium qui sont les plus utilisés depuis quelques années.



**Figure 1.4: Voies de synthèse en deux étapes pour un sel de type 1,3-dialkyl-imidazolium.**

#### a - Réaction de quaternisation

Le cation peut être obtenu par protonation en milieu acide ou par quaternisation d'une amine ou d'une phosphine en présence, le plus communément, d'un halogénoalcane ( $\text{R2X}$ , où R2 est une chaîne alkyle de type alcane  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  et X un ion de chlorure, bromure ou iodure). La protonation en milieu acide ne permet pas d'obtenir un cation imidazolium alkylé en position 3 à la différence de la quaternisation par halogénure d'alcane. La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazolium permet d'obtenir des sels d'halogénures d'imidazolium avec de bons rendements <sup>[29]</sup>. Cette méthode de synthèse présente l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux peu onéreux et a lieu à des températures raisonnables. La température et la durée de réaction sont des paramètres qui dépendent en grande partie du type d'halogénoalcanes mis en jeu et de la longueur de la chaîne alkyle. La réactivité des halogénoalcanes décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle et croît suivant l'halogénoalcane, tel que <sup>[29]</sup> :



En conséquence, des sels de fluorures ne pourront être obtenus selon ce protocole. On notera que l'utilisation de solvants n'est pas inévitable lorsque les réactifs sont liquides et miscibles. Cependant, les solvants sont souvent utilisés afin d'assurer l'homogénéité de la réaction et d'assurer un meilleur transfert de chaleur dans la solution <sup>[25]</sup>.

Les solvants sont nombreux tels que le dichlorométhane, l'acétonitrile, l'éthyle acétate ou encore le toluène. Ces solvants sont généralement divisés en deux catégories : ceux qui sont miscibles avec les produits du sel d'halogène (dichlorométhane, acétonitrile) et ceux qui sont immiscibles (toluène, éthyle acétate). Soit, l'extraction des produits provenant d'une solution homogène est réalisée par précipitation dans un cosolvant (immiscible), soit, le solvant est retiré et les réactifs qui n'ont pas réagi sont dissociés par décantation et nettoyage du produit à l'aide d'un solvant immiscible.

Il est à noter que la quaternarisation des amines et des phosphines n'est pas une technique réservée uniquement aux liquides ioniques à base d'anions halogénures. Cette voie de synthèse peut en effet être mise en œuvre pour d'autres types d'anions comme le tosylate et le triflate <sup>[30, 31]</sup>. Cette méthode présente l'avantage de réaliser une synthèse en une seule étape avec la possibilité de s'affranchir des impuretés d'ions halogénures. Le principal désavantage de cette méthode est le fait que les réactifs d'alkyltosylate ou triflate sont extrêmement sensibles à l'eau. Il faut donc travailler sous une atmosphère inerte.

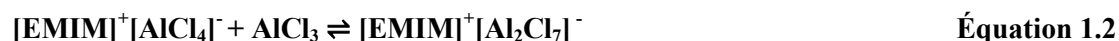
#### b - Réaction d'échange d'anion

On distinguera la réaction d'échange d'anion pour les liquides ioniques haloaluminates, des liquides ioniques synthétisés par une métathèse anionique. Dans le premier cas, la formation du LI est réalisée par un acide de Lewis et nécessite de travailler sous atmosphère inerte. Dans le second cas, les liquides ioniques sont synthétisés par un sel métallique, un métal alcalin, un sel d'ammonium, dont la plupart sont stables à l'humidité et à l'air.

##### - Traitement avec un acide de Lewis

La synthèse de liquides ioniques par traitement des sels d'halogénures avec des acides de Lewis (le plus communément  $\text{AlCl}_3$ ) a été la méthode précurseur dans ce domaine de la chimie. Le principe consiste à mélanger le sel d'halogénure  $[\text{BR}]^+[\text{X}]^-$  avec un acide de Lewis  $\text{MX}_n$  pour former un sel présentant un contre ion métallique  $[\text{MX}_{n+1}]^-$ . La proportion relative en sel métallique aura pour conséquence de changer la nature des espèces en solution. En présence d'une fraction molaire de  $x(\text{MX}_n)$  inférieure à 0,5, le liquide ionique sera basique (les espèces chlorures ne sont pas liées aux espèces métalliques).

Au-dessus de 0,5, le sel métallique est en excès et le liquide ionique devient acide et engendre la présence de différents anions. Enfin, pour une fraction molaire équivalente, seules les espèces  $[\text{AlCl}_4]^-$  seront présentes. Ainsi, les équilibres peuvent être déplacés suivant la teneur en sel métallique comme dans le cas de la réaction entre le liquide ionique  $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$  et le sel métallique  $\text{AlCl}_3$  :



Les liquides ioniques de type chloroaluminates sont les plus connus, mais d'autres ont été synthétisés tels que  $\text{CuCl}$  <sup>[32]</sup>,  $\text{SnCl}_2$  <sup>[33]</sup>,  $\text{FeCl}_3$  <sup>[34]</sup> ou  $\text{ZnCl}_2$  <sup>[35]</sup>. La synthèse de ces liquides ioniques nécessite une manipulation sous atmosphère inerte pour éviter une décomposition du liquide ionique par hydrolyse. Cet aspect constitue un inconvénient majeur et distingue ces liquides ioniques des systèmes peu sensibles à l'humidité.

#### - Métathèse anionique

A l'origine, ce sont les limitations du traitement par l'acide de Lewis qui ont conduit John Wilkes et al. <sup>[25]</sup> à substituer les anions haloaluminates par des anions moins réactifs. Cette synthèse connue sous le nom de métathèse anionique est généralement réalisée dans de l'eau ou dans des mélanges eau/méthanol avec un acide (tel que  $\text{HPF}_6$  ou  $\text{HBF}_4$ ), un sel métallique (tel que :  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$  ou  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), un métal alcalin (tel que  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$  ou  $\text{NaPF}_6$ ) ou un sel d'ammonium ( $\text{NH}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ).

Le liquide ionique est extrait au moyen d'une phase organique et les impuretés halogénées sont extraites par un nettoyage successif dans l'eau. Dans le cas des sels d'argent, la faible solubilité du sel (ex :  $\text{AgI}$ ) dans le solvant permet sa séparation par simple filtration et l'élimination des solvants permet d'isoler des liquides ioniques de très haute pureté avec des rendements élevés. Cette méthode reste la plus efficace pour la synthèse des liquides ioniques miscibles dans l'eau mais elle est limitée par le coût élevé des sels d'argent. Il est plus aisé de synthétiser des liquides ioniques insolubles tels que  $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$ .

Pour ce dernier, on mélange [EMIM][Cl] avec  $\text{HPF}_6$  en solution aqueuse<sup>[22]</sup> et le sous produit acide (ici HCl) est facilement extrait par un rinçage à l'eau. Ainsi, ce sont les liquides ioniques hydrophiles qui sont particulièrement difficiles à purifier : l'ensemble des liquides ioniques nécessitent des étapes de lavage, de purification et de séchage après leur synthèse.

### 3.2.2. Liquides ioniques protiques

Les liquides ioniques protiques sont synthétisés par un transfert de proton entre un acide de Brönsted (HA) et une base de Brönsted (B) tel que :



Le transfert de proton sera très largement conditionné par la différence de  $\text{pK}_a$  entre l'acide et la base (en solution aqueuse). Il est suggéré qu'une différence de  $\text{pK}_a$  ( $\text{pK}_a(\text{base}) - \text{pK}_a(\text{acide})$ ) supérieure à 8 permet un bon transfert de protons et assure une bonne ionicité (signifie qu'une grande majorité des espèces sont sous forme d'ions) proche de l'ionicité idéale de Walden<sup>[36, 37]</sup>.

Dans un grand nombre de cas, on présume que le transfert de proton est incomplet et qu'il existe un nombre important d'espèces ioniques ou neutres associées, ce qui peut conduire à une faible conductivité<sup>[37]</sup>.

### 3.3. Impuretés

Le processus de synthèse représente une source significative d'impuretés<sup>[29]</sup> au sein des liquides ioniques. Cet effet est lié à la faible volatilité des LIs qui rend impossible la distillation. En conséquence, le liquide ionique est souvent délivré dans un état semi pur. La présence et la nature de ces impuretés peuvent affecter les propriétés physico-chimiques. La nature de ces impuretés varie suivant le chemin réactionnel emprunté pour la synthèse du liquide ionique. Ainsi, on retrouve principalement des sels organiques, des cations alcalins, des ions halogénures ou de l'eau<sup>[38]</sup>.

L'étude entreprise par Seddon et al.<sup>[39]</sup> a montré que la teneur en impuretés halogénés affecte fortement les propriétés physico-chimiques. Elles peuvent chimiquement agir pour

empoisonner un catalyseur<sup>[40]</sup> ou stabiliser des ligands<sup>[41]</sup>. Pour cette raison, il est nécessaire d'avoir un liquide ionique possédant une quantité d'impuretés faible en espèces halogénures libres, de façon à ce que les interactions néfastes soient faibles vis-à-vis du processus souhaité.

Suite à la synthèse d'un liquide ionique, on retrouve également des impuretés protiques. Celles-ci peuvent être divisées en deux groupes : celles qui ont été produites par la réaction d'échange d'un acide fort (par exemple pour le liquide ionique [BMIM][PF<sub>6</sub>]) et celles qui ont été produites par l'hydrolyse et que l'on peut retrouver dissoutes sous forme acide au sein du LI. La présence d'impuretés protiques peut également être constatée au sein des liquides ioniques qui ne sont pas complètement miscibles dans l'eau (et lesquelles sont suffisamment stables à l'hydrolyse). Dans ce cas, le liquide ionique est ajouté à l'eau et un test de pH est réalisé en phase aqueuse pour déterminer la quantité d'impuretés acides<sup>[29]</sup>.

Le liquide ionique peut également présenter des impuretés volatiles provenant de diverses origines. Elles peuvent résulter des solvants utilisés lors des étapes d'extraction, du réactif qui n'a pas été consommé par la réaction d'alkylation ou de tout autre composé organique volatil précédemment dissous dans le liquide ionique.

Théoriquement, ces impuretés peuvent être facilement éliminées du liquide ionique non volatil, par évaporation, mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire à l'élimination de toutes les substances volatiles d'un liquide ionique (à une température et une pression données) sont : la quantité de ces substances volatiles, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique, la viscosité du liquide ionique et la surface libre du liquide ionique<sup>[29]</sup>.

Les impuretés volatiles potentielles qui peuvent exister dans les liquides ioniques 1,3-dialkyl-imidazolium proviennent du 1-alkyl-imidazole de départ. Ces composés sont difficiles à éliminer, même à haute température et pression réduite, en raison de leurs températures d'ébullition élevées (par exemple, T<sub>ébullition</sub> du méthylimidazole est de 198 °C) et de leurs fortes interactions avec le liquide ionique. Il a été montré que la présence de ce type de composé pouvait affecter les propriétés physico-chimiques. À titre d'exemple, il a été trouvé qu'une faible quantité de 1-méthylimidazole peut avoir un effet drastique sur la stabilité des nanoparticules d'or<sup>[42]</sup>.

Diverses méthodes analytiques ont été mises au point afin de détecter la présence de ces impuretés et de déterminer leurs teneurs. La spectroscopie RMN est utilisée par la plupart des groupes académiques, mais sa limite de détection est d'environ 1 %<sub>mol</sub> [29]. La spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV et la spectrométrie de masse ont également été utilisées [43]. Ces méthodes, bien que très sensibles, sont soit coûteuses, soit difficiles de mise en oeuvre pour des analyses de routine. Holbrey et al. [44] ont développé une méthode colorimétrique pour évaluer la teneur en imidazoles dans les liquides ioniques à base des cations 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium (EMIM). Elle est fondée sur la complexation du 1-méthyl-imidazole par le chlorure cuivrique dans l'éthanol. Ainsi l'ion  $[\text{Cu}(\text{MIM})_4]^{2+}$ , qui est d'une couleur bleue intense, se forme. La limite de détection de cette méthode est de 0,2 %<sub>mol</sub> dans le chlorure de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium ( $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$ ). Bien qu'elle soit relativement rapide et convenable pour le contrôle de routine, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas disposer de matrice de référence. En outre, d'autres imidazoles (l'imidazole et les 1,2-diméthyl-imidazoles) peuvent interférer, lorsque ces derniers peuvent former des complexes avec l'ion cuivrique.

Dans la mesure où la plupart des sels organiques sont hygroscopiques, l'eau est un contaminant commun et sa présence peut provenir de la synthèse, de la manipulation et/ou du stockage.

Ainsi, on retrouve de l'eau en quantité variable dans la totalité des liquides ioniques, même pour des composés hydrophobes tels que  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  (saturés avec 1,4 %<sub>wt</sub> d'eau) [30]. Si les liquides ioniques sont laissés à l'air libre, ils peuvent adsorber facilement de l'eau à des quantités allant de 0,2 à 2 M en fonction du type de liquides ioniques, de l'humidité relative et de la température [39].

Comme les ions chlorures, l'eau altère significativement les propriétés physiques telles que le point de fusion, la viscosité, la densité, la conductivité et la stabilité thermique [39, 45]. La présence d'une contamination par les ions chlorures augmente la viscosité des liquides ioniques alors que la présence d'eau ou d'autres co-solvants la diminue. Par ailleurs, l'eau peut hydrolyser l'anion et dégrader le liquide ionique, comme dans le cas du LI constitué de l'anion  $\text{PF}_6^-$  où l'eau hydrolyse les ions hexafluorophosphates et produit du fluorure d'hydrogène (HF) [46].

Enfin, notons que la teneur en eau peut être déterminée (quantitativement) par la méthode de Karl-Fisher, méthode dans laquelle le LI est préalablement dilué dans un solvant.



### **3.4. Propriétés physico-chimiques**

En vue d'un processus hydrométallurgique à échelle industrielle, il est impératif d'évaluer au mieux les liquides ioniques susceptibles de répondre aux nombreuses contraintes imposées par le processus. Evaluer les conditions de stabilité (thermique, chimique et électrochimique), les propriétés de transport ou le coût d'un LI est primordial. Ainsi, nous chercherons à définir les propriétés physico-chimiques suivant la nature et la structure des anions et des cations. On verra qu'il est difficile de généraliser les tendances observées à l'ensemble d'une même famille de liquides ioniques. Cette difficulté provient des interactions, dont la nature et le nombre complexifient l'interprétation. Du reste, des tendances ont été observées et permettent d'identifier des propriétés suivant les anions et les cations du liquide ionique.

#### **3.4.1. Propriétés thermiques**

Les propriétés de stabilité thermique sont fondamentales pour répondre aux critères environnementaux et à la rentabilité du procédé. Deux aspects seront analysés, tout d'abord les températures de fusion qui peuvent avoir un coût énergétique non négligeable puis la température de décomposition qui peut être un élément rédhibitoire pour une application industrielle.

##### a - Température de fusion

Les liquides ioniques LIs se différencient des sels fondus usuels par leur faible température de fusion. Les sels fondus possèdent des éléments inorganiques de petites tailles qui induisent des températures de fusion voisines de 800°C (NaCl a une température de fusion de 840°C). Ces hautes températures sont attribuables à de fortes interactions entre les ions. Ainsi, la basse température de fusion des liquides ioniques est intimement liée à la structure (rayons, symétrie) et la nature chimique des ions qui conditionne les forces des interactions.

Lorsque les ions ont des charges équivalentes, les interactions électrostatiques diminuent avec l'augmentation du rayon, la densité de charge de surface diminue, le rayon ionique augmente et la distance entre ions s'accroît.

En conséquence, la température de fusion diminue conjointement avec l'augmentation du rayon tel que (cation EMIM<sup>+</sup>)<sup>[47]</sup> :



Cette observation a conduit à la formation d'eutectiques ou d'anions polyatomiques (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>) permettant de délocaliser la charge et d'affaiblir les interactions. Bien que ce ne soit pas une règle générale, l'effet de la délocalisation de charge du cation est également à l'origine d'une plus faible température de fusion des composés aromatiques (imidazolium, pyridinium) en comparaison aux composés aliphatiques (ammonium, sulfonium)<sup>[38]</sup>.

Le point de fusion sera également affecté par la longueur des chaînes alkyles. Un sel présentant une forte symétrie montre une température de fusion plus importante qu'un sel asymétrique<sup>[48]</sup>. La capacité à s'ordonner en un réseau compact est facilitée par la symétrie du cation. Pour autant, une dissymétrie ne conduit pas nécessairement à abaisser le point de fusion.

Seddon et al.<sup>[49]</sup> ont trouvé un optimum pour un nombre d'atomes de carbone sur la chaîne alkyle compris entre 4 et 9 pour des liquides ioniques 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium tétrafluoroborate. Au-delà de 9 carbones, les longues chaînes alkyles induisent des séparations de phase liées à des interactions de type Van der Waals entre les régions chargées (structures aromatiques) et les régions hydrophobes (chaînes alkyles). En somme, il existe un optimum propre à la structure du cation et de l'anion. Dans le cas précis des cations 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium, l'optimum se situe généralement entre 2 et 4 atomes de carbone<sup>[43]</sup> et explique pourquoi les cations éthyl et butyl méthyl-imidazolium sont les plus couramment étudiés (cf. Figure 1.5).

Salt		$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
Cation	Anion			
[EMIM] <sup>+</sup>	[Cl] <sup>-</sup>	89 <sup>15</sup>	—	285 <sup>15</sup>
	[Br] <sup>-</sup>	79 <sup>15</sup>	—	—
	[I] <sup>-</sup>	79 <sup>15</sup>	—	303 <sup>15</sup>
	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	11 <sup>15</sup> , 15 <sup>24</sup>	-86 <sup>24</sup>	420 <sup>34</sup>
	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	62 <sup>15</sup> , 58 <sup>25</sup>	—	—
	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	11 <sup>7</sup> , 38 <sup>26</sup>	—	—
	[CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	45 <sup>15</sup>	—	—
	[CF <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	-14 <sup>6</sup>	—	150 <sup>10</sup>
	[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	39 <sup>27</sup>	—	—
	[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	-9 <sup>6</sup>	—	440 <sup>10</sup>
	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-15 <sup>7</sup>	-98 <sup>7</sup>	455 <sup>7</sup>
	[(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-1 <sup>15</sup>	—	423 <sup>15</sup>
	[(CN) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-21 <sup>23a)</sup>	-104 <sup>23a)</sup>	—
	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C] <sup>-</sup>	39 <sup>15</sup>	—	450 <sup>15</sup>
	[(CN) <sub>3</sub> C] <sup>-</sup>	-11 <sup>28</sup>	-95 <sup>28</sup>	—
[BMIM] <sup>+</sup>	[Cl] <sup>-</sup>	65 <sup>10</sup>	—	250 <sup>31</sup>
	[Br] <sup>-</sup>	—	-50 <sup>31</sup>	273 <sup>32</sup>
	[I] <sup>-</sup>	—	—	265 <sup>15</sup>
	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-81 <sup>29</sup>	-97 <sup>31</sup>	403 <sup>31</sup>
	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	-8 <sup>10</sup> , 10 <sup>27</sup>	-80 <sup>31</sup>	349 <sup>31</sup>
	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	—	—	—
	[CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	—	—	220 <sup>35</sup>
	[CF <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	—	-78 <sup>32</sup>	176 <sup>32</sup>
	[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	—	—	—
	[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	16 <sup>10</sup>	—	409 <sup>32</sup>
	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-4 <sup>10</sup>	-87 <sup>33</sup>	439 <sup>31</sup>
	[(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	—	—	402 <sup>32</sup>
	[(CN) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-6 <sup>28</sup>	-90 <sup>31</sup>	300 <sup>31</sup>
	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C] <sup>-</sup>	—	-65 <sup>31</sup>	413 <sup>31</sup>
	[(CN) <sub>3</sub> C] <sup>-</sup>	—	—	—

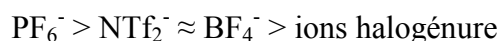
[EMIM]<sup>+</sup>, 1-ethyl-3-methylimidazolium cation; [BMIM]<sup>+</sup>, 1-butyl-3-methylimidazolium cation.  
Reference numbers are shown as superscripts to the data.

**Figure 1.5 : Propriétés thermiques des liquides ioniques de la famille des dialkyle-imidazolium <sup>[43]</sup>.**

Compte-tenu du grand nombre d'interactions et des effets concomitants de l'anion et du cation, il est difficile d'isoler les contributions liées à la structure ou la nature des composés. Ainsi, il est toujours difficile de prédire la température de fusion d'un liquide ionique. Par ailleurs, la propriété de surfusion des liquides ioniques engendre une incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion mesurés expérimentalement <sup>[47]</sup>.

b - Température de décomposition

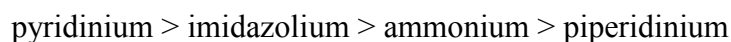
La température de décomposition est une donnée fondamentale puisqu'elle conditionne la température maximale d'emploi d'un électrolyte. À squelette organique constant, c'est essentiellement la nature de l'anion qui détermine cette décomposition et partiellement la longueur des chaînes alkyles. Globalement, les LIs sont thermiquement stables et se décomposent à températures élevées (entre 200 et 400°C) dans l'air ou dans une atmosphère inerte <sup>[30]</sup>. Pour des températures supérieures à 400°C, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée (par analyse calorimétrique différentielle). Ainsi, la nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. Il apparaît que la température de décomposition diminue suivant l'ordre ci-dessous <sup>[47]</sup> :



Enfin, soulignons que la présence des impuretés peut influencer considérablement sur la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

**3.4.2. Densité**

La grande majorité des liquides ioniques possèdent une densité plus importante que l'eau et comprise entre 1 et 1,6 g.cm<sup>-3</sup>. Il a été montré que la densité diminuait avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour un cation de type imidazolium <sup>[50]</sup> ainsi que pour les sels de type ammonium ou sulfonium. Généralement, la densité diminue dans l'ordre suivant <sup>[43]</sup> :



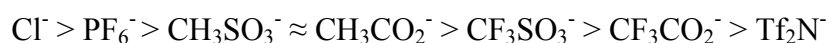
La densité est également affectée par l'anion et devient plus lourde par l'introduction d'éléments lourds tels que les chaînes fluoroalkyles <sup>[43]</sup>.

### 3.4.3. Viscosité

Les viscosités des liquides ioniques se situent entre 10 cP pour les faibles viscosités et 500 cP pour les hautes viscosités ce qui correspond à des valeurs 10 à 100 fois supérieures à celles de l'eau ou des solvants organiques <sup>[43]</sup>. A titre de comparaison, la viscosité de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol (à température ambiante) sont respectivement de 0,89 cP, 16,1 cP et 934 cP (1 cP = 1 mPa.s). Ainsi, il est bien établi que les valeurs sont d'un ou de deux ordres supérieures aux solvants moléculaires. Toutefois, il est difficile de dégager des tendances ou d'établir des classes précises de liquides ioniques. La première raison provient des disparités de valeurs de viscosités observées pour les différents groupes de recherche. Ces différences s'expliquent par des variations de teneur en eau ou d'autres impuretés, de la méthode de synthèse ou des méthodes de mesures des propriétés des liquides ioniques. La seconde raison est en lien direct avec la complexité de ce type d'électrolyte dont la structure et la nature des ions influencent fortement leurs interactions mutuelles.

Les travaux de Seddon et al. <sup>[39]</sup> sur les alkyl-imidazolium ont montré l'omniprésence d'impuretés dans les liquides ioniques. Ces impuretés ont un impact drastique sur la viscosité causé par une faible quantité de chlorure, d'eau ou d'autres co-solvants tels que le toluène ou l'acétonitrile. Dans cette étude, les LIs ont été préparés et purifiés par diverses techniques. Ensuite, la quantité d'impuretés et les propriétés physiques ont été évaluées. Il a été observé que, suite à la synthèse des liquides ioniques, la concentration résiduelle en chlorures se situait entre 1,5 et 6 %<sub>wt</sub> provoquant une augmentation de viscosité comprise entre 30 et 600%. Ce travail a également mis en évidence la forte tendance des liquides ioniques à capter l'eau contenu dans l'air, que ce soit pour les LIs hydrophiles ou « dits » hydrophobes (jusqu'à 14 %<sub>wt</sub>). Pour une quantité d'eau de 2%<sub>wt</sub> (20 %<sub>mol</sub>) la viscosité chute de près de 50% pour [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Ces mesures mettent l'accent sur la nécessité de considérer les données de la littérature avec beaucoup de précautions.

Bien qu'il soit difficile de déterminer avec précision la viscosité d'un liquide ionique, certaines tendances ont pu être dégagées. Pour le cation dialkyl-imidazolium, il a été observé que la viscosité diminuait avec les anions <sup>[30, 50, 51]</sup> :



Soulignons qu'il existe peu de travaux sur les liquides ioniques dont le point de fusion dépasse la température ambiante.

D'autre part, la viscosité se trouve également fortement affectée par la nature du cation et les longueurs des chaînes alkyles. On observe sur certains anions que l'augmentation de la longueur de chaîne alkyle (cation imidazolium) augmente la viscosité du liquide ionique (cf. Figure 1.6).

		$\eta$ / cP	Ref.		$\eta$ / cP
[EMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	43	7	water	0.89
	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	15 (80 °C)	7	methanol	0.54
	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	28	7	acetic acid	1.13
	[(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	61	7	acetone	0.30
	[CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	35	6	acetonitrile	0.34
[BMIM] <sup>+</sup>	[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	45 (30 °C)	54	<i>N,N</i> -dimethylformamide	0.80
	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	219	30	ethylene glycol	16.1
	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	450	30	propylene glycol	40.4
	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	69	30	glycerol	934
	[(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	77	54		
	[CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	70	35		
	[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	93	55		
[HMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	314 (20 °C)	56		
	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	585	30		
	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	68	35		
[OMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	439	57		
	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	682	30		
	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	93	58		
	[(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	492	59		

[HMIM]<sup>+</sup>: 1-hexyl-3-methylimidazolium, [OMIM]<sup>+</sup>: 1-octyl-3-methylimidazolium.

**Figure 1.6 : Viscosité de différents liquides ioniques et moléculaires à température ambiante <sup>[43]</sup>.**

Des variations de viscosité ont également été observées sur des liquides ioniques de type halo-aluminates <sup>[48]</sup>. Ce sont des mélanges (tels que [EMIM][Cl] et AlCl<sub>3</sub>) formant un liquide ionique composé d'un seul cation et de différentes espèces anioniques (suivant la proportion molaire des espèces [EMIM][Cl] et [AlCl<sub>3</sub>]). Lorsque la proportion de [EMIM][Cl] est inférieure à 50% molaire, la viscosité est relativement constante et évolue entre 14 et 18 cP.

Cependant, lorsque la proportion de [EMIM][Cl] est supérieure à 50% molaire, la viscosité augmente fortement (190 cP pour [EMIM][Cl] à 67% molaire). Cette augmentation drastique est attribuée à l'évolution en espèces chlorures. Il a été suggéré que les ions chlorure et l'atome d'hydrogène du cycle imidazolium forment des liaisons hydrogènes et ainsi augmentent le caractère visqueux du liquide ionique <sup>[52, 53]</sup>. Ainsi, la viscosité est directement affectée par les interactions électrostatiques. Il est prévu que les LI composés de plus grands anions ou avec une délocalisation de la charge montrent des valeurs de viscosités inférieures

par affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation. Le degré de dissociation des sels est un autre facteur important qui sera discuté ultérieurement. La viscosité des liquides ioniques est donc modulable mais reste toujours élevée. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres etc.).

#### 3.4.4. Conductivité ionique

La conductivité d'un électrolyte est une mesure du nombre de porteurs de charges (disponibles) et de leurs mobilités. Les liquides ioniques possèdent une forte concentration en ions ce qui suggère une haute conductivité. En réalité, ils sont significativement moins conducteurs que les électrolytes aqueux concentrés. La haute viscosité des LIs a un impact majeur sur la conductivité (inversement proportionnel). Bien qu'il existe une corrélation forte, la viscosité seule ne peut pas expliquer l'ensemble des disparités des valeurs de conductivité. A titre d'exemple, [EMIM][OTf] et [BMIM][NTf<sub>2</sub>] montrent des viscosités et des densités similaires mais des conductivités qui diffèrent d'un facteur 2. Ainsi, d'autres facteurs contribuent aux fluctuations de conductivité telles que la taille des ions <sup>[30, 54-56]</sup>, la délocalisation de charge <sup>[30, 56]</sup>, la densité et l'agrégation des espèces <sup>[57-59]</sup>. Autant de critères qui sont fonction de la nature et de la structure du cation, et de l'anion du liquide ionique. Pour cette raison, il est difficile de dégager de grandes tendances. MacFarlane et al. <sup>[60]</sup> ont observé que pour un même anion (NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>) et différents cations, la conductivité diminue telle que :



Ils expliquent ces diminutions par la baisse de la planéité du cœur cationique. La structure plane du cation imidazolium semble conférer une plus haute conductivité que l'arrangement tétraédrique d'un sel d'ammonium, alors que le pyrrolidinium adopte une géométrie et une conductivité intermédiaires. D'autres groupes se sont intéressés à la variation de la longueur de chaîne alkyle <sup>[56, 58]</sup>. Dans la famille des dialkyl-imidazolium, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne simultanément l'augmentation de la viscosité et la diminution de la conductivité (cf Figure 1.7).

En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité s'avère extrêmement délicate.

Every et al. <sup>[58]</sup> observent que l'augmentation de la taille de l'anion se traduit par une diminution de la viscosité mais une conductivité ionique similaire. Parallèlement, les conductivités calculées à partir des coefficients de diffusion de l'anion et du cation ont été trouvées supérieures pour les sels présentant une viscosité inférieure (anions plus important). Ces différences ont été attribuées à un phénomène d'appariement d'ions pour les sels les plus visqueux.

Cation	Anion	$\eta/\text{cP}$	$\sigma/\text{mS cm}^{-1}$	$D/10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		
				Cation	Anion	$t_+$
[BMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	75	4.5	1.8	1.8	0.50
	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	182	1.9	0.89	0.71	0.56
	[CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	58	3.8	2.2	1.9	0.54
	[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	64	3.6	2.2	1.6	0.58
	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	40	4.6	3.4	2.6	0.57
	[(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	87	1.9	1.6	1.1	0.59
[MMIM] <sup>+</sup>	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	31	11	5.8	3.3	0.64
[EMIM] <sup>+</sup>		27	11	6.2	3.7	0.63
[BMIM] <sup>+</sup>		40	4.6	3.4	2.6	0.57
[HMIM] <sup>+</sup>		56	2.7	2.2	1.9	0.54
[OMIM] <sup>+</sup>		71	1.6	1.5	1.5	0.50
[N <sub>4111</sub> ] <sup>+</sup>		77	2.6	1.7	1.4	0.55
[bpy] <sup>+</sup>		49	4	2.8	2.2	0.56
[P <sub>14</sub> ] <sup>+</sup>		60	3.4	2.2	1.8	0.55

$t_+ = D_{\text{cation}} / (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}})$

**Figure 1.7 : Propriétés physiques et coefficients de diffusion des liquides ioniques à 30°C <sup>[43]</sup>.**

L'appariement d'ions fait appel à la notion de « ionicité ». Le degré de ionicité ( $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ ) est défini comme étant le rapport des espèces ioniques contribuant à la migration des espèces chargées dans un champ électrique (mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique) et l'ensemble des espèces qui diffusent (mesure par résonance magnétique nucléaire). Ce rapport doit être de 1 si la totalité des espèces sont sous forme ionique.

Watanabe et al. <sup>[61, 62]</sup> ont introduit la notion de concentration ionique efficace ( $C_{\text{eff}}$ ) qui correspond au produit de l'ionicité et de la concentration molaire. Ce paramètre est considéré comme dominant pour les forces électrostatiques générées au sein d'un liquide ionique. Ils ont observé que pour les hautes valeurs de  $C_{\text{eff}}$  ce sont les forces coulombiennes qui dominent les propriétés physico-chimiques. Pour des plus faibles valeurs de  $C_{\text{eff}}$  la contribution des forces de Van der Waals est supérieure.



La notion d'ionicté permet de rationaliser les différences de conductivité dans des liquides ioniques de viscosité semblable tels que [EMIM][BF<sub>4</sub>] et [EMIM][NTf<sub>2</sub>]. Noda et al. <sup>[57]</sup> ont expliqué la plus forte conductivité de [EMIM][BF<sub>4</sub>] (ionicté 0,6) par une plus forte association du cation et de l'anion de [EMIM][NTf<sub>2</sub>] (ionicté 0,3). Hapiot et al. <sup>[20]</sup> soulignent que dans de nombreuses publications, l'association avec l'anion [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> est considéré comme faible alors que Noda et al. <sup>[57]</sup> expliquent la faible viscosité du milieu par de fortes interactions entre l'anion et le cation. Cette association permettrait de former des agrégats neutres qui réduisent la concentration ionique et donc les interactions coulombiennes, induisant ainsi une diminution de la viscosité.

Enfin, un chapitre traitera spécifiquement des modèles de transport en milieu liquide ionique. Nous discuterons du lien entre conductivité et viscosité dans ces milieux hautement concentrés (cf. Chapitre 4).

### 3.4.5. Solubilité et solvation

La solubilisation nécessite de vaincre les interactions qui lient un composé pour permettre sa dissolution et sa dispersion dans la solution (sous forme de molécules ou d'ions). De même que la température et la pression, la polarité du soluté et du solvant ont un rôle essentiel pour permettre la dissolution d'une substance. Pour que la dissolution ait lieu, il faut que les molécules du solvant aient suffisamment d'affinité avec celles du soluté. En règle générale, un composé polaire sera très bien solvato dans un solvant polaire tandis qu'un composé apolaire sera mieux solvato dans un solvant apolaire. La polarité et la nature des forces mises en jeu détermineront la solubilité d'un composé. Compte-tenu de la diversité des liquides ioniques et du grand nombre de forces, on peut s'attendre à ce que les propriétés de solubilité et de miscibilité varient suivant la structure et la nature du liquide ionique.

#### a - Polarité

Conventionnellement, la polarité est utilisée pour évaluer « le pouvoir de solvation » au travers des grandeurs physiques telles que, la permittivité relative  $\epsilon_r$  (constante diélectrique) ou le moment dipolaire  $\mu$ . Dans le cas des liquides ioniques, ce critère (polarité) est inapproprié car les LI n'ont pas de moment dipolaire bien défini.

De ce fait, les études qui ont porté sur la polarité ont employé diverses échelles relatives de polarité. Le principe est de comparer les caractéristiques de fluorescence d'une sonde (en général une molécule organique) dissoute dans le liquide ionique étudié et dans divers autres solvants, bien connus par ailleurs. Toutes ces études s'accordent à dire que les LI sont des solvants polaires avec une polarité semblable aux alcools à courte chaîne <sup>[30, 63, 64]</sup>.

Parmi les molécules sondes couramment employées, on retrouve la sonde de Reichardt ( $E_T(30)$ ) qui utilise l'eau et le tetraméthylsilane (TMS) comme référence des solvants polaire (eau) et apolaire (TMS) <sup>[65]</sup>. Les résultats provenant de cette sonde indiquent une polarité similaire à l'éthanol et le méthanol pour les liquides ioniques 1-méthyl-3-alkyl-imidazolium <sup>[66]</sup>. Tandis que la longueur de chaîne et la nature de l'anion n'induisent pas de véritable changement, la substitution de l'atome d'hydrogène par un groupe méthyle (sur le carbone « C<sub>2</sub> ») abaisse  $E_T(30)$  à des valeurs similaires à l'octanol ou l'isopropanol. Cela suggère que le proton en position « C<sub>2</sub> » présente un caractère acide (donneur de liaison hydrogène). La substitution sur les cations aliphatiques entraîne également des variations où la valeur de sonde diminue telle que <sup>[43]</sup> :

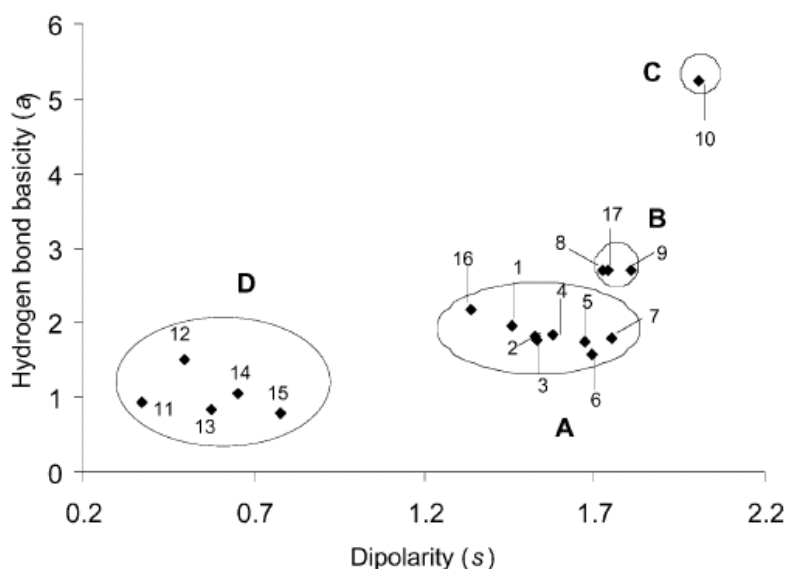
Primaire > tertiaire > quaternaire.

Cette sonde montre une sensibilité plus importante à la nature du cation et au caractère acide du composé. Néanmoins, il existe beaucoup d'autres molécules sondes qui permettent d'accéder à d'autres paramètres (paramètres de Kamlet-Taft) tels que la dipolarité/polarizabilité, ou l'acido-basicité des liaisons hydrogènes et la basicité des liaisons hydrogènes <sup>[67]</sup>. L'étude des différents paramètres a montré que la dipolarité était fonction de l'anion et du cation, que le caractère acide était dû au cation et que le caractère basique était principalement gouverné par l'anion. Il a d'ailleurs pu être mis en évidence que la basicité de l'anion diminuait telle que (avec un cation 1-butyl-3-méthyl-imidazolium) <sup>[43]</sup> :

$Cl^- > RSO_3^- > BF_4^- > PF_6^-$

De manière générale, les résultats expérimentaux des divers auteurs ont des valeurs de polarité (relative) extrêmement proches les unes des autres <sup>[30, 63, 64, 68]</sup>. Ainsi, Welton et al. <sup>[69]</sup> discutent du faible intérêt des échelles relatives de polarité à un seul paramètre, telles que celles employées dans les travaux décrits précédemment. Ils expliquent qu'un seul paramètre n'est pas suffisant pour décrire la diversité d'interactions dans des solvants aussi complexes que les LI. Ainsi, les valeurs de polarité issues d'une échelle à un seul paramètre sont

essentiellement des moyennes pondérées de toutes les interactions possibles entre solvant et soluté, ce qui peut expliquer l'étroitesse des résultats. De façon à découpler les interactions, Welton et al. <sup>[69]</sup> utilisent un grand nombre de sondes (36 sondes) capables de caractériser une pléiade d'interactions. Ils couplent leurs mesures au modèle de solvation d'Abraham et déterminent des coefficients pour cinq types d'interactions. Ils constatent que l'anion du liquide ionique (cation BMIM<sup>+</sup>) induit d'importantes fluctuations pour les valeurs de basicité de la liaison hydrogène et les valeurs de polarisabilité, tandis que l'effet du cation est généralement négligeable. Au vu des résultats, ils proposent d'utiliser les deux paramètres d'interactions dominants (polarisabilité ou dipolarité et basicité de la liaison hydrogène) pour comparer les liquides ioniques. Ils identifient (cf. Figure 1.8) quatre groupes de LIs distincts.



**Figure 4.** Plot illustrating the grouping of the 17 tested RTILs based upon their hydrogen bond basicity and dipolarity characteristics. 1, [BMIM][BF<sub>4</sub>]; 2, [C<sub>8</sub>m<sub>4</sub>im][NTf<sub>2</sub>]; 3, [BMPY][NTf<sub>2</sub>]; 4, [C<sub>6</sub>m<sub>4</sub>im][NTf<sub>2</sub>]; 5, [BMIM][NTf<sub>2</sub>]; 6, [BMIM][PF<sub>6</sub>]; 7, [Bm<sub>2</sub>im][NTf<sub>2</sub>]; 8, [BMIM][TfO]; 9, [BMIM][SbF<sub>6</sub>]; 10, [BMIM][Cl]; 11, [NH<sub>2</sub>m<sub>2</sub>][PA]; 12, [NHb<sub>3</sub>][PA]; 13, [NHb<sub>3</sub>][OHPA]; 14, [NH<sub>2</sub>e<sub>3</sub>][PA]; 15, [NHb<sub>3</sub>][Ac]; 16, [NHb<sub>3</sub>][CHCA]; 17, [NHb<sub>3</sub>][SA].

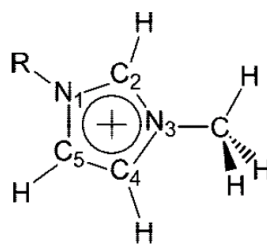
**Figure 1.8 : Lien entre le caractère basique et dipolaire de différents liquides ioniques <sup>[69]</sup>.**

Ils soulignent que ce type de schéma est très utile pour mettre en relation les caractéristiques des interactions et l'utilisation d'un liquide ionique pour une application. Par exemple pour le liquide ionique [BMIM][Cl], on remarque des interactions dominantes de type dipolarité et liaisons hydrogènes basiques. Or, ce liquide ionique a la capacité de dissoudre la cellulose <sup>[70]</sup> et d'autres composés complexes <sup>[71]</sup>. Ainsi, d'autres liquides ioniques présentant des valeurs similaires pourraient être utilisés pour ce type d'application.

### b - Interactions soluté solvant

Les interactions soluté-solvant prennent place au niveau moléculaire avec des interactions mutuelles entre les molécules au voisinage du soluté et du solvant, impliquant une ample ou étroite sphère de solvation. Compte-tenu du grand nombre de forces et de liaisons mises en jeu (liaisons fortes : Coulombienne ; liaisons intermoléculaires : liaison hydrogène et de type de type Van der Waals avec les interactions entre dipôles permanents, dipôle-dipôle et « forces de Keesom », les interactions dipôles permanents dipôles induits « forces de Debye », les interactions entre dipôles instantanés « forces de dispersion de London » et possible  $\pi$ - $\pi$  ou  $n$ - $\pi$  stacking) <sup>[20]</sup> et du grand nombre de liquides ioniques, la nature et la structure des ions induiront différentes propriétés physico-chimiques.

En premier lieu, il convient de s'intéresser à l'organisation du solvant. En effet, le pouvoir de solvation est fortement dépendant de la structure du milieu <sup>[20]</sup>. Généralement, les liquides ioniques sont présentés comme des milieux hautement organisés comme en témoignent les travaux de Hardacre et al. <sup>[72]</sup> sur les liquides ioniques 1,3-diméthyl-imidazolium  $X^-$  ( $X = Cl, PF_6$  et  $NTf_2$ ). Ils observent que les sels contenant  $Cl^-$  et  $PF_6^-$ , indiquent une structure similaire entre la phase solide et liquide, bien que la distance intermoléculaire soit plus grande dans le liquide. En comparaison,  $NTf_2^-$  apparaît moins ordonné : ceci peut s'expliquer par une délocalisation de charge plus importante pour cet anion. Diverses études <sup>[52, 73, 74]</sup> ont démontré la formation d'une paire d'ions entre le cation 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium et les anions  $Cl^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $NTf_2^-$  ou  $BF_4^-$ . Ces études mettent en évidence une forte interaction, de type liaison hydrogène, impliquant le proton du carbone 2 (cf. Figure 1.9) et les anions du liquide ionique.



R = alkyl chain.

**Figure 1.9 : Le cation 1-Alkyl-3méthylimidazolium.**

Néanmoins, l'addition de soluté peut altérer ou rompre l'organisation, suivant l'affinité respective du cation et de l'anion vis-à-vis du soluté.

À titre d'exemple, dans [BMIM][BF<sub>4</sub>], l'ajout d'eau a pour conséquence de remplacer l'interaction C<sub>2</sub>H—F par des liaisons hydrogènes. L'eau joue le rôle d'accepteur d'électrons pour le cation BMIM<sup>+</sup> et de donneur pour l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [75]. Néanmoins, un modèle théorique, considérant un soluté dipolaire neutre [76], avance que la rupture de l'ordre des ions dans le liquide est de faible ampleur vis-à-vis de l'organisation et que celle-ci engendre une faible perturbation de l'organisation électrostatique.

L'organisation structurale des liquides ioniques est parfois définie comme hétérogène, à la fois par les simulations de dynamiques moléculaires [77] et les études spectroscopiques expérimentales [78] pour les cations 1,3-dialkyl-imidazolium. Ces domaines hétérogènes proviennent de l'agrégation des chaînes alkyles (lorsque celles-ci sont plus longues que la chaîne propyle) avec les anions et les cycles imidazolium des cations. Il est clair que ces hétérogénéités spatiales offrent un cadre de travail pour l'interprétation des variations ainsi que pour la dépendance des propriétés de viscosité, conductivité, densité ou polarité, suivant la longueur de la chaîne alkyle et la nature de l'anion.

Seddon et al. [63] reportent une diminution de la polarité avec l'augmentation de la taille de l'anion (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) associé au cation 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium. Cette tendance est expliquée par une diminution de la densité de charge effective. En d'autres termes, la charge devient plus étendue et par conséquent, le nombre d'interactions possibles avec le soluté diminue. MacFarlane et al. [15] relient la faible viscosité, le bas point de fusion, la bonne tenue thermique et la large fenêtre électrochimique (avoisinant 4V) avec les faibles interactions électrostatiques entre le cation et l'anion (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> et CN<sub>2</sub><sup>-</sup>).

Pour Buzzeo et al. [79] les liquides ioniques non halo-aluminates ont une faible acidité et basicité de Lewis. Après avoir identifié cette caractéristique neutre des LIs, ils ont exploré la possibilité d'ajouter [EMIM][Cl] (dans le LI [EMIM][BF<sub>4</sub>]) pour conférer un caractère basique et ainsi faciliter la dissolution et la stabilisation de Cu(I) dans le milieu [80]. Une approche similaire a été utilisée avec l'anion N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> qui a montré de remarquables propriétés de solvation pour une large gamme de composés organiques ou inorganiques [81, 82]. Par ailleurs, nombre de sels métalliques ont été dissous dans des liquides ioniques contenant une base de Lewis coordinante (ions Cl<sup>-</sup> ou NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [83, 84], tandis qu'en l'absence de ces espèces, la solubilisation de sels métalliques est généralement faible.

D'autres liquides ioniques, tels que les halo-aluminates sont reportés pour être particulièrement flexibles vis-à-vis de la solvation. Dans ces mélanges binaires, un excès de sel organique donne un caractère Lewis basique, principalement en présence d'ions halogènes. A l'inverse, un excès d'halogénure d'aluminium donnera un caractère acide de Lewis dû à la présence d'espèces insaturées <sup>[79]</sup>.

Enfin, en changeant la nature des ions présents dans le LI, la miscibilité vis-à-vis des solvants sera modifiée. La solubilité de l'eau peut être complète ou presque nulle suivant que l'on utilise un anion  $\text{Cl}^-$  (eau miscible) ou  $\text{PF}_6^-$  (eau immiscible) <sup>[51, 85]</sup>, alors que la lipophilicité peut varier suivant le degré de substitution du cation. En règle générale, les LIs tendent à être immiscibles avec les alcanes et autres solvants organiques non polaires. En somme, les liquides ioniques peuvent être utilisés comme des liquides polaires ou apolaires.

#### 3.4.6. Propriétés électrochimiques

La fenêtre de potentiels dans laquelle le solvant est électrochimiquement inerte est l'une des propriétés les plus importantes dans une application faisant appel à l'électrochimie (telle que l'électrodéposition de métaux). Les liquides ioniques présentent l'avantage d'avoir un large domaine de stabilité, généralement compris entre 3 et 6 V. Bien que la mesure soit aisée, les conditions expérimentales induisent une dispersion des valeurs issues de la littérature.

À ce jour, la fenêtre de potentiel électrochimique est évaluée par voltampérométrie cyclique (CV) ou voltampérométrie à balayage linéaire (LSV).

Les limites de potentiel anodique et cathodique sont définies lorsque la densité de courant atteint une valeur seuil, arbitrairement définie à  $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

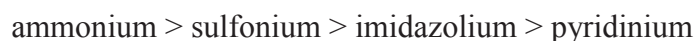
Soulignons qu'à la différence du balayage linéaire, la voltampérométrie cyclique fera apparaître, lors du balayage retour, des pics correspondant au produit de l'oxydation ou de la réduction. Quelque soit la méthode de mesure, les résultats dépendront de la structure chimique du matériau d'électrode (surtension de réaction électrochimique), de la vitesse de balayage en potentiel, de la température, de la nature chimique du solvant ou encore des impuretés contenues dans le liquide ionique. Ainsi, les mesures des fenêtres électrochimiques

reportées dans la littérature ont été évaluées sous des conditions variables et doivent être considérées avec prudence. Par ailleurs, l'absence d'une électrode de référence bien établie en milieu liquide ionique est susceptible d'amplifier la disparité des résultats.

De façon générale, les fenêtres électrochimiques de différents liquides ioniques sont conditionnées à la fois par le cation et l'anion du LI. Généralement, les limites anodiques et cathodiques des LIs sont attribuées aux décompositions irréversibles des anions (oxydation) côté anodique et des cations (réduction) côté cathodique <sup>[86]</sup>. Néanmoins et dans de rares cas, les anions peuvent constituer la limite anodique comme pour le liquide ionique acide chloro-aluminate (anions  $[Al_2Cl_7]^-$ ) <sup>[55]</sup>.

Comme il a été précédemment souligné, les impuretés contenues dans le liquide ionique peuvent avoir un impact prononcé sur les limites de potentiels anodiques et cathodiques. En effet, durant la synthèse de beaucoup de LIs non halo-aluminates, des résidus halogénés et/ou d'eau peuvent subsister dans le produit final <sup>[39]</sup>. Or, les espèces halogénures ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) sont plus facilement oxydées que les LIs contenant des anions fluorés comme  $BF_4^-$  et  $PF_6^-$ . En conséquence, la limite de potentiel anodique peut être réduite si une quantité significative d'ions halogénés est présente. De même, une contamination d'un liquide ionique par de l'eau peut affecter aussi bien la limite de potentiel anodique que cathodique <sup>[87]</sup>. Les travaux de Schröder et al. <sup>[88]</sup> ont démontré qu'avec 3 %<sub>wt</sub> d'eau (soit 38 %<sub>mol</sub> d'eau), le liquide ionique  $[BMIM][BF_4]$  réduit sa fenêtre de potentiel de 4,10 V (sec) à 1,95 V (humide). Par ailleurs, l'eau peut réagir avec les ions constitutifs du liquide ionique (spécialement les anions) pour créer des produits qui sont électroactifs dans la fenêtre de potentiel électrochimique. Cet effet a pu être observé dans les Lis chloro-aluminates <sup>[89]</sup> et non halo-aluminates <sup>[90]</sup>.

Malgré l'absence de mesures précises et exhaustives, un bon nombre de composés ont été caractérisés. Ainsi, la stabilité électrochimique a pu être définie suivant la nature des ions. Ainsi, la limite du potentiel de réduction diminue suivant le cation selon <sup>[48]</sup> :



Dans la famille des imidazolium, cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible <sup>[30]</sup>.

Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement augmentée (cation plus difficile à réduire), ce qui a été confirmé expérimentalement [30, 54]. La limite anodique, quant à elle, évolue avec les anions dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile, telle que [48] :

**Halogénures** ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) < **chloro-aluminates** ( $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ ) < **ions fluorés** ( $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{AsF}_6]^-$ ) < **ions triflate/triflyl** ( $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ )

Pour les liquides ioniques chloro-aluminates (eutectique de type I tel que  $[\text{EMIM}][\text{Cl}]-[\text{AlCl}_3]$ ), on observe trois gammes de fenêtres électrochimiques : basique, neutre et acide. Les liquides ioniques basiques (tels que  $\text{AlCl}_3 < 50 \text{ \% mol}$ ) possèdent des ions chlorures libres qui réduisent la limite anodique. Les LIs acides (tel que  $\text{AlCl}_3 > 50 \text{ \% mol}$ ) ont des espèces chloro-aluminates,  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  (acide de Lewis), qui réduisent la limite cathodique. Dans le cas où la composition est équimolaire (tel que  $\text{AlCl}_3 = 50 \text{ \% mol}$ ), le LI est neutre et ne contient que les cations organiques et les espèces  $[\text{AlCl}_4]^-$ . De ce fait, il dispose de la plus grande fenêtre électrochimique [91].

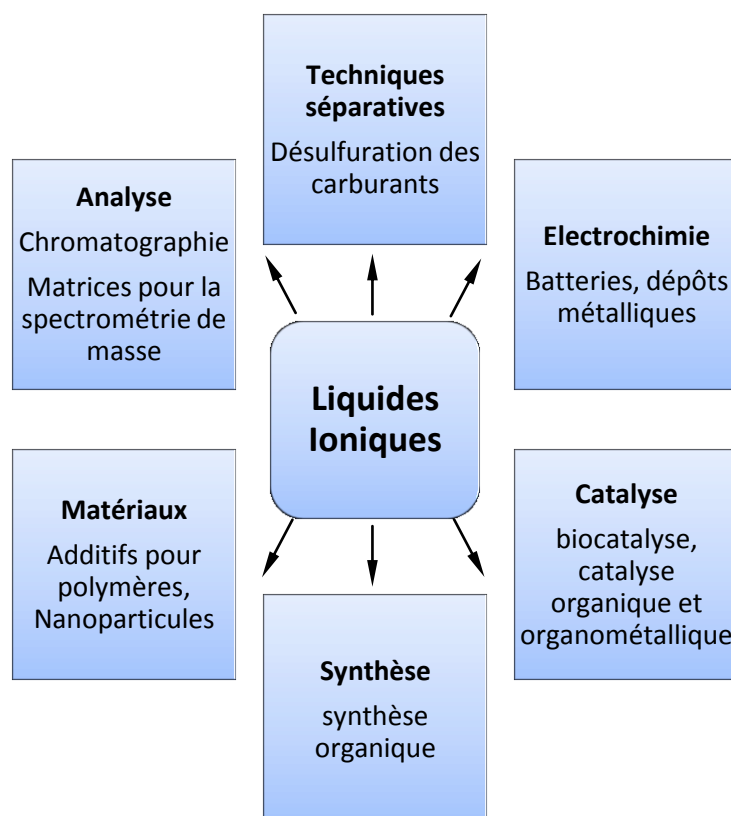
En définitive, les liquides ioniques ont généralement une large fenêtre de potentiels (entre 3 et 6 V). Cette fenêtre est légèrement plus large que celle observée dans les électrolytes organiques conventionnels et largement supérieure à celle des électrolytes aqueux.

### 3.5. Applications

Les liquides ioniques ne constituent pas une simple curiosité universitaire, ils représentent une véritable possibilité de développement industriel pour bon nombre d'applications (cf. Figure 1.10). Au delà des perspectives qu'ils offrent pour la synthèse, l'électrochimie ou certaines technologies énergétiques telles que les batteries, les piles à combustibles (type PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell), les supercondensateurs, ils ont d'ores et déjà montré une faisabilité industrielle dans certains secteurs. En effet, certains processus ont vu le jour sous forme de pilote, d'autres ont été commercialisés [23].



À titre d'exemple, on peut citer le processus BASIL<sup>TM</sup> (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquid) pour la synthèse chimique. Le procédé produit des photo-initiateurs utilisés dans les encres d'imprimerie. Ce nouveau processus remplace la synthèse actuelle, basée sur les amines, qui donne comme coproduit de l'acide chlorhydrique. En ajoutant au début de la synthèse un solvant organique, du 1-méthyl-imidazol, BASF® s'affranchit de cette production indésirable d'acide. Le solvant capte l'acide chlorhydrique pour former un liquide ionique : le chlorure de 1-méthyl- imidazole, dans lequel le photo-initiateur issu de la réaction n'est pas soluble. Il ne reste donc plus qu'à séparer les deux phases.



**Figure 1.10 : Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie.**

Bien qu'il reste considérablement de travail pour mieux comprendre ces nouveaux électrolytes, on peut légitimement penser que les liquides ioniques ont un avenir prometteur dans bien des domaines. Il ne fait nul doute que les liquides ioniques constituent une voie prometteuse à la substitution de produits nocifs pour l'environnement (solvants organiques, solutions aqueuses) tels que l'utilisation de cyanure pour la récupération des métaux précieux.

## 4. Conclusion

Au delà du contexte général que représente la récupération des métaux précieux, ce chapitre a eu pour objectifs d'établir une base de connaissances sur les DEEE, sur l'hydrométallurgie et sur les propriétés et les limitations des liquides ioniques. Ceci dans le but d'appréhender une approche de type procédé et de mieux définir les verrous technologiques et scientifiques auxquels nous serons confrontés. Dès lors, nous sommes en mesure de définir un cahier des charges qui définira la démarche de recherche. Ainsi, la solution doit répondre aux exigences suivantes :

- Un liquide ionique qui ne se dégrade pas sous les conditions de travail. Il doit être stable chimiquement (pas d'hydrolyse), thermiquement (pour des températures voisines de 100°C) et électrochimiquement (borne cathodique suffisamment large pour une étape d'électrodéposition, borne anodique suffisamment large pour l'utilisation d'oxydant fort).
- Le liquide ionique doit avoir un point de fusion suffisamment bas (inférieur à 100°C) doit permettre la solubilisation d'espèces organiques et de sels métalliques en quantité suffisante (complexant et oxydant avec des concentrations supérieures à 0,2 mol.L<sup>-1</sup>). Par ailleurs, il faut que les ions métalliques soient solubles après leur extraction et qu'ils soient réductibles à l'état métallique avant la dégradation du liquide ionique.
- Le liquide ionique doit présenter une bonne conductivité ionique et une faible viscosité pour permettre une électrolyse efficace.
- Le liquide ionique doit être utilisable à échelle industrielle et donc disponible commercialement.
- Pour assurer l'étape de lixiviation, il est nécessaire d'introduire des espèces complexantes et oxydantes qui doivent, à la différence du cyanure, avoir un faible impacte environnemental. Ces espèces ne doivent pas se dégrader dans les conditions de travail (température, présence d'eau,...).
- Les espèces complexantes et oxydantes doivent être réutilisables au cours de plusieurs cycles de récupération.
- Le coût du liquide ionique, de l'oxydant et du complexant doivent être compatibles avec un investissement industriel.

Ainsi pour satisfaire aux conditions environnementales et économiques, une approche globale consiste à coupler la lixiviation et l'étape d'élaboration du métal en une opération unitaire. Pour cela, il est envisagé de trouver un oxydant qui permette d'oxyder le déchet durant la lixiviation et d'être régénéré durant l'étape d'élaboration du métal. Ainsi, l'oxydant doit être présent et soluble dans le LI sous deux états d'oxydations différents. Enfin, il serait préférable, pour s'affranchir d'étapes de purification, que la solution soit sélective vis-à-vis des métaux considérés (principalement l'or mais aussi l'argent, le platine et le palladium).

En définitive, ce chapitre nous a permis d'entrevoir les problématiques et d'identifier une approche pour les aborder. On a pu constater que les liquides ioniques avaient des propriétés extrêmement différentes suivant leur nature et leur structure. On a également pu constater que l'étape de lixiviation du déchet était déterminante car elle définissait la nature de la solution. Ainsi, le second chapitre cherchera à définir une solution lixiviante qui remplisse l'ensemble des conditions citées précédemment.

## 5. Références bibliographiques

- [1] P. Blazy and Y. Jehanne in *Recyclage des métaux précieux, Vol. 2394* Techniques de l'ingénieur, 2002.
- [2] J. R. Cui and L. F. Zhang, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 158, 228-256.
- [3] J. O. Marsden and C. L. House, *The chemistry of gold extraction*, 2<sup>nd</sup> edition of Society for Mining Metallurgy & Exploration, 2006, p. 514.
- [4] R. Dorin and R. Woods, *Journal of Applied Electrochemistry* 1991, 21, 419-424.
- [5] B. Dönmez, F. Sevim and S. Çolak, *Chemical Engineering & Technology* 2001, 24, 91-95.
- [6] M. I. Jeffrey and S. D. Brunt, *Hydrometallurgy* 2007, 89, 52-60.
- [7] S. Ubaldini, P. Fornari, R. Massidda and C. Abbruzzese, *Hydrometallurgy* 1998, 48, 113-124.
- [8] G. Hilson and A. J. Monhemius, *Journal of Cleaner Production* 2006, 14, 1158-1167.
- [9] C. A. Fleming, *Hydrometallurgy* 1992, 30, 127-162.
- [10] M. Spitzer and R. Bertazzoli, *Hydrometallurgy* 2004, 74, 233-242.
- [11] J. H. Hodgkin and R. Eibl, *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents* 1988, 9, 285-291.

- [12] F. J. Alguacil, C. Caravaca, J. Mochón and A. Sastre, *Hydrometallurgy* 1997, 44, 359-369.
- [13] S. Gabriel and J. Weiner, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1888, 21, 2669-2679.
- [14] T. L. Greaves and C. J. Drummond, *Chemical Reviews* 2008, 108, 206-237.
- [15] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth and M. Forsyth, *Chemical Communications* 2006, 1905-1917.
- [16] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci.* 1914, 1800.
- [17] F. H. Hurley in *Vol.* US Patent 1,446,331 1948.
- [18] J. T. P. Wier and F. H. Hurley in *Vol.* US Patent 4,446,349, 1948.
- [19] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung, *Journal of the American Chemical Society* 1975, 97, 3264-3265.
- [20] P. Hapiot and C. Lagrost, *Chemical Reviews* 2008, 108, 2238-2264.
- [21] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1992, 965-967.
- [22] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. Delong and D. Haworth, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1994, 299-300.
- [23] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chemical Society Reviews* 2008, 37, 123-150.
- [24] A. P. Abbott and K. J. McKenzie, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2006, 8, 4265-4279.
- [25] T. Beyersdorff, T. J. S. Schubert, U. Welz-Biermann, W. Pitner, A. P. Abbott, K. J. McKenzie and K. S. Ryder in *Synthesis of Ionic Liquids*, Vol. (Ed. Wiley-VCH), 2008, pp. 15-46.
- [26] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies and R. K. Rasheed, *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 9142-9147.
- [27] T. Welton, *Chemical Reviews* 1999, 99, 2071-2083.
- [28] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis and R. D. Rogers, *Chemical Communications* 2001, 135-136.
- [29] J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers and P. Wasserscheid in *Synthesis and Purification of Ionic Liquids*, Vol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, pp. 7-40.
- [30] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 1168-1178.
- [31] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands and J. A. Andersen, *Chemical Communications* 1998, 2341-2342.
- [32] Y. Chauvin and H. Olivierbourbigou, *Journal of Chemical Technology* 1995, 25, 26-30.

- [33] G. W. Parshall, *Journal of the American Chemical Society* 1972, *94*, 8716-8719.
- [34] M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson and R. G. Freeman, *Inorganic Chemistry* 2001, *40*, 2298-2304.
- [35] R. A. Carpio, L. A. King, R. E. Lindstrom, J. C. Nardi and C. L. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society* 1979, *126*, 1644-1650.
- [36] M. Yoshizawa, W. Xu and C. A. Angell, *Journal of the American Chemical Society* 2003, *125*, 15411-15419.
- [37] J. P. Belieres and C. A. Angell, *Journal of Physical Chemistry B* 2007, *111*, 4926-4937.
- [38] T. Welton, *Angewandte Chemie International Edition* 2008, *47*, 4468-4468.
- [39] K. R. Seddon, A. Stark and M. J. Torres, *Pure and Applied Chemistry* 2000, *72*, 2275-2287.
- [40] Y. Chauvin, L. Mussmann and H. Olivier, *Angewandte Chemie-International Edition in English* 1996, *34*, 2698-2700.
- [41] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White and D. J. Williams, *Organometallics* 2001, *20*, 3848-3850.
- [42] P. Dash and R. W. J. Scott, *Chemical Communications* 2009, 812-814.
- [43] H. Ohno, *Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 47-82.
- [44] J. D. Holbrey, K. R. Seddon and R. Wareing, *Green Chemistry* 2001, *3*, 33-36.
- [45] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser and R. D. Rogers, *Chemical Communications* 1998, 1765-1766.
- [46] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Green Chemistry* 2003, *5*, 361-363.
- [47] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochimica Acta* 2000, *357*, 97-102.
- [48] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, R. A. Mantz, P. C. Trulove, V. A. Cocalia, A. E. Visser, J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, T. Welton and R. A. Mantz in *Physicochemical Properties, Vol.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 57-174.
- [49] J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1999, 2133-2139.
- [50] S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *Chemical Physics and Physical Chemistry* 2002, *3*, 161-166.
- [51] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chemistry* 2001, *3*, 156-164.
- [52] C. J. Dymek, D. A. Grossie, A. V. Fratini and W. W. Adams, *Journal of Molecular Structure* 1989, *213*, 25-34.

- [53] C. J. Dymek and J. J. P. Stewart, *Inorganic Chemistry* 1989, 28, 1472-1476.
- [54] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte and J. L. Goldman, *Journal of the Electrochemical Society* 1999, 146, 1687-1695.
- [55] J. L. Anthony, J. F. Brennecke, J. D. Holbrey, E. J. Maginn, R. A. Mantz, R. D. Rogers, P. C. Trulove, A. E. Visser and T. Welton, *Physicochemical Properties of Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, p. 41-126.
- [56] J. Sun, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, *Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 8858-8864.
- [57] A. Noda, K. Hayamizu and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105, 4603-4610.
- [58] H. A. Every, A. G. Bishop, D. R. MacFarlane, G. Oradd and M. Forsyth, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2004, 6, 1758-1765.
- [59] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Abu Bin Hasan Susan and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 16593-16600.
- [60] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini and M. Forsyth, *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 4164-4170.
- [61] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. Susan, K. Hayamizu and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 19593-19600.
- [62] K. Ueno, H. Tokuda and M. Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010, 12, 1649-1658.
- [63] A. J. Carmichael and K. R. Seddon, *Journal of Physical Organic Chemistry* 2000, 13, 591-595.
- [64] S. Aki, J. F. Brennecke and A. Samanta, *Chemical Communications* 2001, 413-414.
- [65] C. Reichardt, *Organic Process Research & Development* 2007, 11, 105-113.
- [66] C. Reichardt, *Green Chemistry* 2005, 7, 339-351.
- [67] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter and T. Welton, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2003, 5, 2790-2794.
- [68] M. J. Muldoon, C. M. Gordon and I. R. Dunkin, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* 2001, 433-435.
- [69] J. L. Anderson, J. Ding, T. Welton and D. W. Armstrong, *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 14247-14254.
- [70] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 4974-4975.
- [71] D. W. Armstrong, L. He and Y.-S. Liu, *Analytical Chemistry* 1999, 71, 3873-3876.
- [72] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron and A. K. Soper, *Journal of Chemical Physics* 2003, 118, 273-278.

- [73] R. C. Remsing, J. L. Wildin, A. L. Rapp and G. Moyna, *Journal of Physical Chemistry B* 2007, *111*, 11619-11621.
- [74] T. Koddermann, C. Wertz, A. Heintz and R. Ludwig, *Chemical Physics and Physical Chemistry* 2006, *7*, 1944-1949.
- [75] A. Mele, C. D. Tran and S. H. D. Lacerda, *Angewandte Chemie-International Edition* 2003, *42*, 4364-4366.
- [76] M. N. Kobrak, *Journal of Physical Chemistry B* 2007, *111*, 4755-4762.
- [77] Y. Wang, H. R. Li and S. J. Han, *Journal of Chemical Physics* 2006, *124*, 8.
- [78] D. Xiao, J. R. Rajian, A. Cady, S. F. Li, R. A. Bartsch and E. L. Quitevis, *Journal of Physical Chemistry B* 2007, *111*, 4669-4677.
- [79] M. C. Buzzeo, R. G. Evans and R. G. Compton, *Chemphyschem* 2004, *5*, 1106-1120.
- [80] P. Y. Chen and I. W. Sun, *Electrochimica Acta* 1999, *45*, 441-450.
- [81] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth and G. B. Deacon, *Chemical Communications* 2001, 1430-1431.
- [82] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding and G. B. Deacon, *Green Chemistry* 2002, *4*, 444-448.
- [83] S. A. Bolkan and J. T. Yoke, *Inorganic Chemistry* 1986, *25*, 3587-3590.
- [84] E. R. Schreiter, J. E. Stevens, M. F. Ortwerth and R. G. Freeman, *Inorganic Chemistry* 1999, *38*, 3935-3937.
- [85] M. Klahn, C. Stuber, A. Seduraman and P. Wu, *Journal of Physical Chemistry B* 2010, *114*, 2856-2868.
- [86] J. Zhang and A. M. Bond, *Analyst* 2005, *130*, 1132-1147.
- [87] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre and R. G. Compton, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2008, *53*, 2884-2891.
- [88] U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *New Journal of Chemistry* 2000, *24*, 1009-1015.
- [89] C. L. Hussey, *Pure and Applied Chemistry* 1988, *60*, 1763-1772.
- [90] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin and R. D. Rogers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000, *39*, 3596-3604.
- [91] T. Schubert, S. Zein El Abedin, A. P. Abbott, K. J. McKenzie, K. S. Ryder and F. Endres, *Electrodeposition of Metals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 83-120.

# **Chapitre 2: Choix du milieu liquide ionique pour la lixiviation**

Ce chapitre doit permettre d'identifier un milieu (cations, anions, additifs) approprié à la lixiviation de l'or et plus largement à des métaux nobles (Ag, Pt, Pd) qui satisfasse aux conditions industrielles et environnementales. Compte-tenu du grand nombre de liquides ioniques et d'additifs susceptibles d'être traités, une approche bibliographique sera au préalable menée sur les milieux lixivants ayant permis l'extraction d'or. Ainsi, la première partie traitera de la lixiviation d'or en milieu aqueux et liquide ionique, puis plus largement de l'extraction des métaux. Du reste, nous verrons que, dans les liquides ioniques l'anion conditionne fortement le pouvoir de solvation des ions métalliques et que le cation favorise les propriétés de transport du liquide ionique.

Par ailleurs, nous nous intéresserons aux liquides ioniques qui favorisent la mise en solution de différents additifs indispensables à l'étape de lixiviation (sels métalliques, espèces organiques). Enfin, nous discuterons du choix des liquides ioniques susceptibles de satisfaire aux différentes contraintes de la mise en œuvre d'un procédé hydrométallurgique.

Une seconde partie sera dédiée aux résultats. Préalablement aux tests de solubilité et de lixiviation, nous identifierons les fenêtres de stabilité électrochimique pour chacun d'entre eux et chercherons à comprendre l'effet de l'anion et du cation vis-à-vis des limites anodiques et cathodiques. Par ailleurs, nous évaluerons la stabilité thermique des composés de façon à s'assurer de leurs bonnes tenues thermiques. Enfin, une large partie sera consacrée à la lixiviation de l'or dans les conditions d'un procédé ouvert (humidité et air). Celle-ci sera traitée en deux sous-parties : une première portera sur l'influence du complexant, tandis que la seconde traitera de l'influence de l'oxydant. À l'issue de ce chapitre, nous serons en mesure d'écarter un grand nombre de systèmes et d'identifier un milieu capable de dissoudre l'or de façon significative.



## **1. Etat de l'art pour l'extraction de métaux et la mise en solution d'espèces**

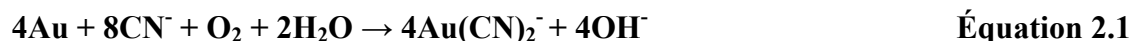
Cet état de l'art doit permettre de définir les liquides ioniques ainsi que les espèces complexantes et oxydantes indispensables à la mise en solution du métal. En préambule, nous nous intéresserons aux différents systèmes aqueux qui ont été considérés. Leurs avantages et leurs limitations sur le plan de la cinétique de lixiviation et de leur utilisation industrielle peuvent aider à réduire le champ d'investigation. Par la suite, nous décrirons les quelques travaux qui ont porté sur la lixiviation d'or et d'argent en milieu liquide ionique. Nous évoquerons les aspects de solubilisation et d'extraction qui sont inhérents à un processus de lixiviation. Enfin, à l'aide de la synthèse bibliographique du chapitre précédent et des sujets traités dans cette section, nous définirons trois liquides ioniques susceptibles de répondre aux différentes contraintes du projet.

### **1.1. Lixiviation d'or**

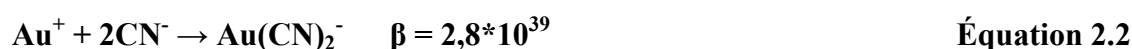
#### **1.1.1. Lixiviation en milieu aqueux**

Les processus hydrométallurgiques pour l'extraction d'or et d'argent sur des minerais sont principalement basés sur la lixiviation en présence de cyanures en milieu alcalin. Ce procédé a été initialement mis en place pour des raisons techniques (simplicité du procédé) et économiques. La lixiviation par les cyanures est un processus adapté aux minerais contenant une quantité relativement importante d'or. Actuellement, la rareté de ce type de minerais a diminué la rentabilité du processus (rendement d'extraction inférieur). Par ailleurs, la prise de conscience des effets extrêmement néfastes des cyanures vis-à-vis de l'environnement a poussé à explorer des solutions nouvelles. En conséquence, dès 1960 la thiourée a été utilisée comme complexant de l'or et de l'argent en milieu acide. Par ailleurs, d'autres complexants non cyanurés ont été considérés, tels que les thiosulfates, les halogènes et les thiocyanates. Néanmoins, de tous ces ligands, la thiourée a reçu le plus d'attention de la part des chimistes et métallurgistes.

L'or est aisément dissous en présence d'un ligand puissant et d'un agent oxydant. Ces conditions sont remplies dans le cas de la lixiviation par le cyanure en milieu alcalin et la réaction totale peut s'écrire (proposée par Elsner en 1846) :



Dans cette réaction, l'oxygène joue le rôle d'oxydant et le cyanure de complexant. Le complexe de l'or par le cyanure (complexe linéaire de type  $\text{AuL}_2$ ) est connu pour être extrêmement stable, coïncidant avec une constante de formation élevée, telle que :



Néanmoins, le taux d'extraction est lent lié à cause de différentes conditions d'opération (température, viscosité, hydrodynamique, etc.) et est limité par l'apport d'oxygène à la surface du métal. Ainsi, la cinétique est relativement lente et le processus de lixiviation requière plus de 24 heures. Les considérations théoriques indiquent que cette limitation ne peut pas être surmontée sans une augmentation considérable de réactifs et par la même, du coût de l'opération <sup>[1]</sup>. Ainsi, d'autres systèmes (oxydant, complexant) utilisant des oxydants non gazeux sont apparus <sup>[2]</sup> (Tableau 2.1). Différents oxydants ont été préconisés pour une utilisation avec de la thiourée, comme le peroxyde d'hydrogène, l'ion ferrique ou le dioxyde de manganèse.

**Tableau 2.1 : Oxydants et ligands pour un processus sans cyanure <sup>[3]</sup>.**

Table 1  
Oxidants and ligands for non-cyanide gold processing (selected from Sparrow and Woodcock, 1995)

Oxidants	Ligands
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$ , $\text{S}^{2-}$
$\text{H}_2\text{O}$ or $\text{OH}^-$	$\text{OH}^-$
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{SO}_3^{2-}$
$\text{O}_2$ or $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Cl}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{HSO}_3^-$ , $\text{NH}_3$
$\text{S}$ or $\text{S}_x^{2-}$	$\text{HS}^-$ , $\text{S}^{2-}$
$\text{X}_2$ , $\text{X}_3^-$ or $\text{OX}^-$	$\text{X}^-$ ( $\text{X} = \text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ , $\text{SCN}$ )
$\text{Fe(III)}$ , $\text{Cu(II)}$	$\text{Cl}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COO}^-$ , $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$

La concentration de ces oxydants a pu être ajustée pour augmenter le rendement <sup>[1]</sup> (Tableau 2.2). Une étude comparative entre la thiourée et le cyanure a été rapportée par Chen et al. <sup>[4]</sup>, qui stipule que le taux de lixiviation d'or est meilleur pour le système thiourée que le système cyanure.

**Tableau 2.2 : Comparaison du taux de lixiviation de l'or dans différents systèmes avec une électrode à disque tournant <sup>[2]</sup>.**

Table 1. Comparison of gold dissolution rates in different systems determined with gold rotating disk technique

Reagent	Oxidant	Init. rate (mg/cm <sup>2</sup> · hr)	Experimental conditions (Init.)	References
Thiourea	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4.35	[Tu] = 4 g/l, [Fe <sup>3+</sup> ] ≥ 0.2 g/l, pH 1.5, 25°C, ≥200 rpm.	Li (2004)
Thiourea	FDS	3.70	[Tu] = 4 g/l, [FDS] = 1.0 g/l, pH 1.5, 25°C, ≥200 rpm.	Li and Miller (2002)
Cyanide	O <sub>2</sub> in air	1.90	[NaCN] ≥ 1.5 g/l, pH 11, 25°C, 300 rpm.	Kudryk and Kellogg (1954)
Thiocyanate	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.50	[NaSCN] = 9.0 g/l, [Fe <sup>3+</sup> ] = 1.0 g/l, pH 1.5, 25°C, ≥200 rpm.	Li and Miller (2002)
Thiosulfate	CuSO <sub>4</sub>	0.60	[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] = 0.1 M, [NH <sub>4</sub> OH] = 0.1 M, [CuSO <sub>4</sub> ] = 0.0005 M, 25°C, 800 rpm.	Li and Miller (1998)
Iodine/Iodide	NaI <sub>3</sub>	1.72	[I <sub>2</sub> ] = 5 × 10 <sup>-3</sup> M, [NaI] = 10 <sup>-2</sup> M, 25°C, pH (natural) 4–6.0, 500 rpm.	Qi and Hiskey (1991)

Ainsi, la capacité de la thiourée à réagir avec l'or et à produire un complexe cationique stable (cf. équation 2.3) a fait l'objet d'une attention toute particulière de la part des chercheurs <sup>[5]</sup> :



Néanmoins, pour générer la réaction d'extraction par la thiourée (eq.4), il est préalablement nécessaire d'ajouter un oxydant (peroxyde de sodium, ion ferrique, oxygène, ozone, dioxyde de manganèse, manganate, dichromate, etc.) :



La cinétique de lixiviation de l'or pour différents oxydants a montré que l'ion ferrique était le plus performant <sup>[6]</sup>. Cependant, la thiourée n'est pas stable et peut être oxydée. Le produit de l'oxydation de la thiourée dépend de l'oxydant utilisé (fort, modéré) et de la composition de la solution <sup>[7]</sup>. Le premier produit peut être la formamidine disulfide (FDS) et les produits finaux peuvent être le sulfure et l'urée <sup>[8]</sup>. Toutefois, la réaction entre la thiourée et la formamidine disulfide est réversible. Le couple thiourée/sulfate de fer entraîne la lixiviation de l'or, ainsi que l'oxydation de la thiourée par l'ion ferrique.

L'oxydation de la thiourée par  $\text{Fe}^{3+}$  a pour conséquence d'augmenter la consommation en réactifs et de diminuer la rentabilité du procédé. Toutefois, il est communément accepté que la cinétique de réaction redox entre la thiourée et l'ion ferrique est assez lente, à cause de la formation de complexes stables en solution sulfate acide <sup>[2]</sup>, tels que :



Afin de réduire la consommation de thiourée, Schulze <sup>[9]</sup> a proposé l'ajout de  $\text{SO}_2$  comme réactif réducteur. Cet additif a permis de contrôler le potentiel de lixiviation de l'or et d'augmenter sa récupération.

Comme il a pu être mentionné précédemment, l'utilisation de la thiourée pour la récupération de l'argent et plus particulièrement de l'or dans les minerais a été fortement étudiée en milieu acide. Toutes ces études <sup>[9-12]</sup> s'intéressent à des variables similaires qui incluent :

- la concentration en thiourée,
- le type d'oxydant utilisé,
- le potentiel (ou la concentration en agent oxydant),
- le temps de lixiviation,
- le pH,
- la température,
- le prétraitement ou le prélavage à partir d'une solution d'eau ou d'acide dilué,
- l'addition de réducteur et/ou d'agent complexant pour prévenir l'oxydation de la thiourée.

Ces études ont permis i) de mettre en évidence la passivation de l'or. Ce Phénomène résulte de la dégradation de la thiourée par oxydation (le mécanisme reste mal défini) et de ii) montrer que le potentiel de lixiviation est le facteur prépondérant qui influence à la fois la consommation de thiourée et le taux d'extraction de l'or.

Récemment, Li <sup>[13]</sup> a étudié la cinétique de lixiviation de l'or en solution acide avec Thiourée/FeSO<sub>4</sub>/FDS, sur une électrode tournante. Les résultats démontrent que, dans ces conditions, la formidine disulfide produit par l'oxydation de la thiourée in-situ est négligeable et que le taux de lixiviation est limité par le transport de masse de l'ion ferrique (sous certaines conditions). Ainsi, le taux de lixiviation d'or reste constant ou augmente avec le temps de lixiviation. Cependant, il a été trouvé que la présence de sulfure contenu dans la pyrite et chalcoppyrite pouvait catalyser la réaction entre la thiourée et l'ion ferrique et engendrer une complète oxydation de la thiourée. De façon analogue, l'ion cuivreux peut promouvoir la décomposition de thiourée qui induira la passivation de la surface d'or (formation de sulfures). Parallèlement, il a été montré que l'oxydation à l'air, la complexation des métaux de base (excepté le cuivre) ou la dégradation thermique n'affectaient pas la consommation en réactif (négligeable) <sup>[14]</sup>.

En définitive, bien que l'utilisation de la thiourée ait été trouvée moins nocive (dose létale : cyanure entre 0,5 et 3mg.Kg<sup>-1</sup> et thiourée 10g.Kg<sup>-1</sup>) et plus rapide pour la lixiviation de l'or (avec l'utilisation de sulfate ferrique comme oxydant), ce système souffre d'une trop forte consommation de réactif pour une application commerciale. Ainsi, dans le but de trouver un substituant au cyanure, Senanayake <sup>[3]</sup> a établi la liste des constantes d'équilibre de l'or en milieu aqueux (Tableau 2.3) pour la réaction :



**Équation 2.8**

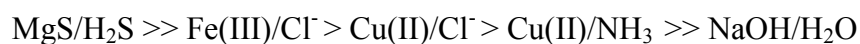
Ces données montrent que la force des complexes diminue telle que :

- Pour Au(I) : CN<sup>-</sup> > HS<sup>-</sup> > S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> > SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> > OH<sup>-</sup> > SCN<sup>-</sup> > NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> > SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>3</sub> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>CN
- Pour Au(III): CN<sup>-</sup> > OH<sup>-</sup> > SCN<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>

Dans une publication plus ancienne, Fang et al. <sup>[15]</sup> relient le caractère donneur et le poids des atomes à la stabilité des complexes, tels que :

- I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> >> F<sup>-</sup> ; Se > S >> O et As/P >> N

Parallèlement, il est intéressant de noter que suivant le système considéré, la solubilité de l'or diminue suivant l'ordre :



**Tableau 2.3 : Constantes de stabilité de Au(I) et Au(III) en milieu aqueux <sup>[3]</sup>.**

Table 2

Stability constants of gold(I) and gold(III) complexes ( $\log \beta_n$  for  $n = 1 - 4$ ) at 25 °C

Ligand	Complex	$\log \beta_n$	Reference
Chloride	$\text{AuCl}_2^-$	9.71	
	$\text{AuCl}_4^-$	25.3	
Bromide	$\text{AuBr}_2^-$	12.7	
	$\text{AuBr}_4^-$	32.8	
Iodide	$\text{AuI}_2^-$	19.2	
	$\text{AuI}_4^-$	47.7	
Hydroxide	$\text{AuOH}^0$	10.2	Kissner et al. (1997) Stefánsson and Seward (2003) Stefánsson and Seward (2003)
	$\text{Au(OH)}_2^-$	20.6	
	$\text{Au(OH)}_3^0$	24	
	$\text{Au(OH)}_4^-$	44	
Ammonia	$\text{Au(NH}_3)_2^+$	45.6	Skibsted and Bjerrum (1974b, 1977) Ritchie et al. (2001); Aylmore and Muir (2001) Skibsted and Bjerrum (1974b)
	$\text{Au(NH}_3)_3^+$	18, 19.5, 21, 26 <sup>a</sup>	
	$\text{Au(NH}_3)_4^+$	13 <sup>b</sup>	
	$\text{Au(NH}_3)_5^{3+}$	46, 30 <sup>b</sup>	
Thiocyanate	$\text{Au(SCN)}_2^-$	17.2	
	$\text{Au(SCN)}_4^-$	43.9	
Cyanide	$\text{Au(CN)}_2^-$	38.3	Sharpe (1976) Johnson et al. (1978)
	$\text{Au(CN)}_4^-$	85	
Acetonitrile	$\text{Au(CH}_3\text{CN)}_2^+$	1.6	
Thiourea	$\text{Au(SC(NH}_2)_2)_2^+$	23.3	
Selenourea	$\text{Au(SeC(NH}_2)_2)_2^+$	25.4	
Glycinate	$\text{Au(NH}_2\text{CH}_2\text{COO)}_2^-$	18	Michel and Frenay (1999)
Alanate	$\text{Au(NH}_2\text{CH(CH}_3\text{)COO)}_2^-$	17.7	Michel and Frenay (1999)
Bisulphide	$\text{AuHS}^0$	24.5	Renders and Seward (1989) Renders and Seward (1989)
	$\text{Au(HS)}_2^-$	30.1	
Sulphide		32.8	Belevantsev et al. (1981) Webster (1986) Renders and Seward (1989) Belevantsev et al. (1981)
	$\text{AuS}^-$	38.9	
	$\text{Au}_2\text{S}_2^{2-}$	41.1	
	$\text{Au}_2\text{S(HS)}_2^{2-}$	72.9	
Thiosulphate	$\text{Au(S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	26, 24 <sup>b</sup>	Pouradier and Gadet (1969) Skibsted and Bjerrum (1977)
		28	
Sulphite	$\text{Au(SO}_3)_2^{3-}$	26.8, 16 <sup>b</sup>	Webster (1986)

Based on the data from Finkelstein and Hancock (1974) and Bard (1973) unless stated otherwise.

<sup>a</sup> A range of values are reported based on different values of  $E^0$  ( $\text{Au}^+/\text{Au}$ ).<sup>b</sup> Value based on linear free energy correlations in Figs. 1 and 2 (Senanayake et al., 2003).

On constate que, malgré la variété des systèmes proposés, l'utilisation des cyanures est préférée pour les applications industrielles. Cela est dû à la forte constante de stabilité pour Au(I) et Au(III). Bien que des espèces comme le thiosulfate ou la thiourée présentent une forte affinité pour l'or, leur décomposition altère à la fois les taux de lixiviation par des phénomènes de passivation et abaisse la rentabilité économique du procédé. Le choix du système (oxydant/complexant) doit limiter la consommation en réactifs et permettre un important taux d'extraction. Ainsi, des paramètres tels que la nature des espèces, leur concentration et le pH de la solution doivent être judicieusement choisis pour assurer la viabilité commerciale du procédé.

Dans le cadre de ce travail de recherche, le manque d'informations scientifiques sur les nouveaux électrolytes (constantes de stabilité, notion de pH, solubilité des espèces) multiplie de façon considérable le nombre de systèmes potentiels (nature des Liquides ioniques / complexants / oxydants et additifs). C'est pour cette raison

qu'il est indispensable de définir au mieux les limitations et d'éliminer les systèmes qui ne présentent aucun avenir pour une application à plus grande échelle. De ce fait, les sections suivantes s'intéressent successivement à la lixiviation de l'or et de l'argent et aux aspects de solubilité et d'extraction en milieu liquide ionique.

### 1.1.2. Lixiviation en milieu liquide ionique

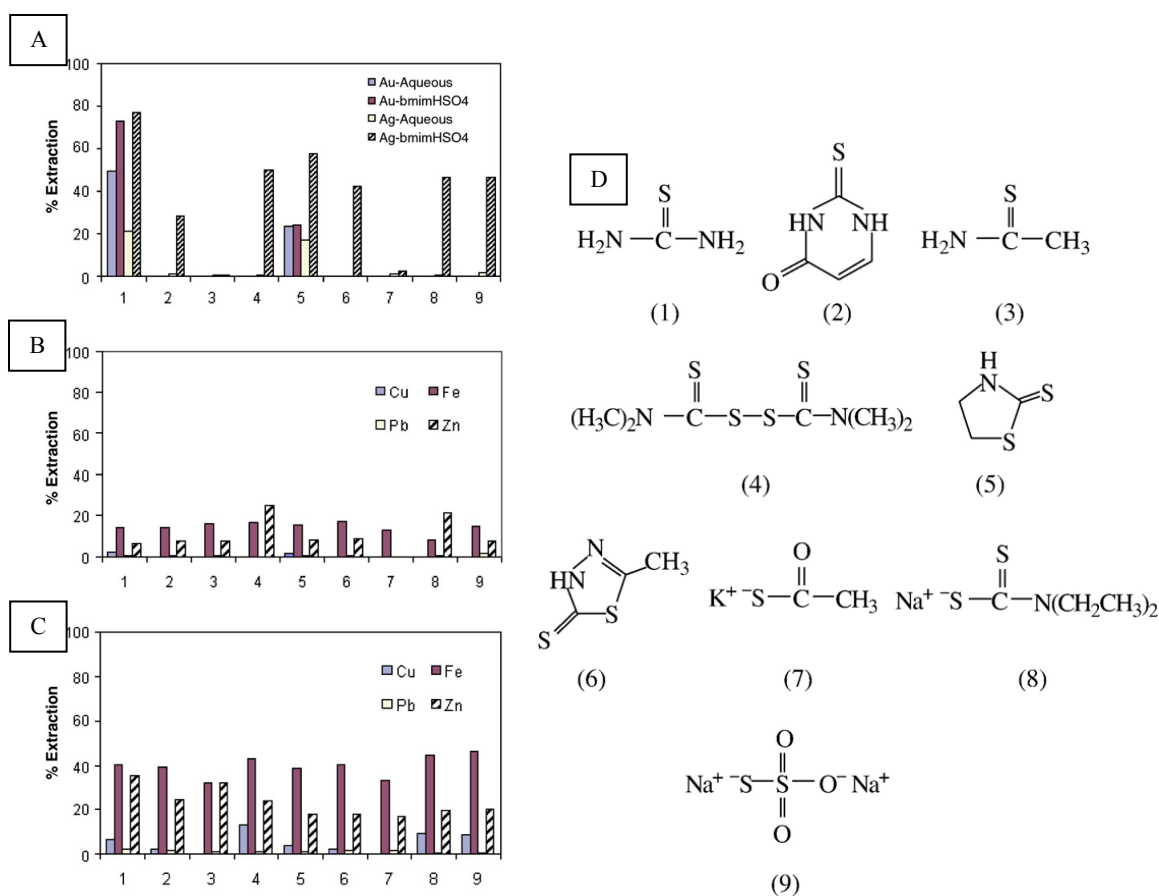
À ce jour, parmi les études réalisées en milieu liquide ionique qui portent sur l'électrodéposition des métaux, très peu s'intéressent aux aspects de lixiviation. Ainsi, les études en milieu LI concernent majoritairement l'électrodéposition de métaux (Ge, Ni, Co, Ag, Al, Si, Sn et Zn) sur surface d'or <sup>[16-18]</sup> et l'électrodéposition de nanoparticules d'or <sup>[19]</sup>.

Le comportement électrochimique de l'or a été étudié dans différents liquides ioniques en présence d'ions chlorures et a donné lieu à différentes interprétations. Ces travaux s'intéressent plus spécifiquement aux mécanismes qu'aux conditions de lixiviation, mais cette partie sera discutée dans le chapitre suivant. Pour le reste, la récupération d'or en milieu liquide ionique a principalement été étudiée par un groupe de recherche australien. Dans leurs travaux, Whitehead et al. <sup>[20]</sup> rapportent la lixiviation de différents métaux (Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Fe) contenus dans les minerais, mais avec l'objectif d'extraire sélectivement et quantitativement Au et Ag. Trois axes de recherches ont été entrepris afin de comprendre comment évoluaient les taux de lixiviation de l'or et de l'argent en fonction de :

1. la longueur de la chaîne alkyle de  $[C_xMIM][HSO_4]$  ( $x = 4, 5, 6, 7$  et  $8$ ),
2. l'anion du liquide ionique  $[BMIM][X]$  ( $X = Cl^-, BF_4^-, CH_3SO_3^-$  et  $N(CN)_2^-$ ),
3. la nature des espèces complexantes et oxydantes.

Similairement aux travaux effectués en milieu aqueux, ils préconisent l'emploi de sulfate ferrique ( $Fe^{3+}$ ) et de thiourée ( $CSN_2H_4$ ) en milieu liquide ionique (cas 1 et 2). Suite à un traitement de 50 heures à température ambiante, ils mesurent le taux de lixiviation en or et argent.

Dans le cas 1, ils observent une diminution du taux d'extraction en or et argent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Cette tendance est expliquée par un accroissement de la viscosité du système et les auteurs soulignent un maximum d'extraction pour le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIM<sup>+</sup>). Dans un second temps, différents anions ont été expérimentés (cas 2). Il est constaté que les anions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> présentent le meilleur taux d'extraction. Cette variation du taux d'extraction entre les anions pourrait être liée à la différence entre les deux constantes de formation des complexes cationiques ([Au(SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) et à la différence de solubilité dans le liquide ionique.



**Figure 2.1 : Lixiviation de l'or et de l'argent en milieu aqueux et liquides ioniques (A), de métaux de base en milieu aqueux (B) et liquide ionique (C) provenant de minerais (Perseverance 45–106 µm fraction, 50 °C, 50 h) pour différents agents lixiviants D : Thiourée (1), 2-thiouracil (2), thioacétamide (3), tétraméthyl-thiuram disulphide (4), 2-mercapto-thiazoline (5), 5-méthyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (6), thioacétate de potassium (7), diéthyl-thiocarbamate de sodium (8) et thiosulfate de sodium (9) [21].**

Par ailleurs, Whitehead et al. observent que l'extraction en Au(I) et Ag(I) est nettement supérieure à celle des autres métaux divalents (cuivre, fer, plomb, zinc).



Ils suggèrent que cette différence soit liée à la chimie de coordination des ions métalliques qui induit une lixiviation sélective des métaux dans le liquide ionique. En d'autres termes, la capacité de Au(I) et Ag(I) à former des espèces linéaires du type  $ML_2$  permet une meilleure extraction que les espèces qui ont un environnement de coordination plus important, de type tétraédrique ( $ML_4$ ). En définitive, ils constatent que le système [BMIM][HSO<sub>4</sub>] / Thiourée / Sulfate de fer(III) est le plus performant, avec respectivement 86% d'extraction pour l'or et 60% pour l'argent (cf. Figure 2.1). Ils soulignent que le liquide ionique [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] a des taux d'extraction similaires. Toutefois, le coût prohibitif de ce dernier les ont conduit à poursuivre avec le liquide ionique [BMIM][HSO<sub>4</sub>].

En vue d'améliorer la sélectivité et le rendement (cas 3), ils substituent la molécule de thiourée (CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) par des molécules présentant également un atome de soufre (cf. Figure 2.1). De cette manière, ils étudient l'influence de la force des complexes à base de soufre sur l'efficacité de la lixiviation de l'or et de l'argent.

Les résultats de l'extraction de Au, Ag (cf. Figure 2.1A) et Cu, Fe, Pb, Zn (cf. Figure 2.1C) dénotent à la fois, une hétérogénéité d'extraction mais aussi une sélectivité pour les métaux précieux. Mis à part les complexants 3 et 7, l'extraction en élément Ag est satisfaisante pour l'ensemble des réactifs (entre 30 et 80%). Ceci contraste fortement avec l'extraction de l'or, où seuls la thiourée (1) et le 2-mercaptophtalimide (5) démontrent une capacité à lixivier Au en milieu liquide ionique. Ces résultats indiquent qu'en dépit de groupes fonctionnels similaires à la thiourée, les réactivités sont inférieures.

Récemment, la même équipe a cherché à accroître le pouvoir oxydant en substituant le sulfate de fer(III) par du peroxomonosulfate de potassium, connu pour être un puissant oxydant en milieu aqueux. Les essais ont été conduits pour deux liquides ioniques ([BMIM][HSO<sub>4</sub>] et [BMIM][Cl]) et trois sels de sodium (NaI, NaCl et NaBr). Ils constatent que l'oxydant permet d'accroître sensiblement l'extraction, de même que la présence d'ions iodure.

En définitive, bien que ces résultats permettent de définir des milieux lixivants de l'or, ils ne s'intéressent pas aux mécanismes et aux limitations des systèmes (solubilité,...). De plus, l'ensemble des résultats évoqués ne considère pas les métaux indépendamment les uns des autres, mais la lixiviation globale d'un minerai. Ainsi, il est impossible de quantifier et de comparer le taux de lixiviation de l'or et des différents métaux suivant les milieux suggérés.

Ceci rend difficile l'interprétation des résultats et doit amener à définir avec pertinence l'intérêt du choix du liquide ionique et de ces additifs. Néanmoins, on observe avec intérêt que le choix du liquide ionique influe fortement sur la capacité de lixiviation, de même que le choix des additifs. L'anion affectera la solvation et plus globalement les propriétés chimiques, tandis que le cation conditionnera préférentiellement les propriétés de transport. Dans l'ensemble, l'un et l'autre interviendront vis-à-vis de la polarité, la basicité, des interactions stériques et donc sur la stabilité du complexe.

## 1.2. Extraction et solubilisation de sels métalliques et composés

### organiques en milieux liquides ioniques

Dans cette section, nous traiterons simultanément de l'extraction et de la solubilisation de sels métalliques et de composés organiques en milieux liquides ioniques. Par ailleurs, nous évoquerons les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques telles que la température de fusion, la viscosité ou la miscibilité. Bien qu'il soit impératif de considérer chaque aspect indépendamment, il est tout aussi important de s'attacher à considérer l'ensemble des propriétés pour définir le système susceptible de répondre au mieux aux différentes contraintes d'un procédé de recyclage.

L'extraction de métaux en milieu liquide ionique trouve son origine dans les travaux sur l'électrodéposition. La nécessité de solubiliser des sels métalliques a conduit à développer de nouveaux types de liquides ioniques. Historiquement, ce sont les LIs à base de chlorure d'aluminium qui offraient une bonne solubilité vis-à-vis des sels métalliques, tels que EMIM-Cl-AlCl<sub>3</sub> [22] ou BPC-AlCl<sub>3</sub> [23]. Ces systèmes souffrant d'une extrême sensibilité à l'eau, les chercheurs ont dû synthétiser des LIs beaucoup plus stables à l'air [C<sub>n</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] [24], [C<sub>n</sub>MIM][BF<sub>4</sub>] [25] et [C<sub>n</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] [26]. Toutefois, les faibles propriétés de solvation de ces derniers ont nécessité le développement de liquides ioniques permettant de casser les interactions entre ions ou molécules (sels métalliques). Cette gamme de liquides ioniques, nommés « Task-Specific ionic Liquids » (TSILs) a la particularité d'être fonctionnalisée. Dans cette classe, on retrouve notamment des dérivés du cation imidazolium combiné à la thiourée, thioéther et urée [27, 28]. Cette caractéristique permet aux liquides ioniques d'assurer simultanément le rôle de solvant et d'extractant de métaux, comme cela a pu être le cas pour le mercure ou le cadmium [27, 29].

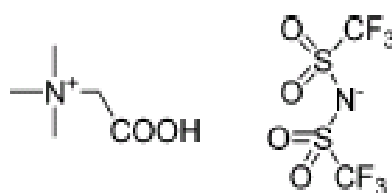
Par ailleurs, lorsque le groupe fonctionnel a la capacité de se lier à un ion métallique (bidentate ou un ligand polydentate), il est plus facile de dissoudre un oxyde de métal ou un sel métallique. Ainsi, les TSILs peuvent soit extraire des métaux soit faciliter la solubilisation de sels métalliques.

Cependant, on observe fréquemment que leur température de fusion et leur viscosité sont supérieures à celles des LIs conventionnels. Par ailleurs, leurs synthèses nécessitent une procédure en plusieurs étapes susceptible de restreindre l'utilisation industrielle. Au vu de ces limitations, des travaux de recherches ont été entrepris dans le but de développer des TSILs qui puissent être préparés à faible coût. Dans cette voie, Abbott et al. <sup>[30]</sup> ont obtenu des liquides ioniques par mélange eutectique entre le chlorure de choline (ChCl) et l'urée. Ces types de liquides, appelés « Deep Eutectic Solvents » (DES) sont faciles à préparer à l'état pur. Ils sont non réactifs avec l'eau, beaucoup sont biodégradables et les propriétés toxicologiques de leurs composants sont bien connues <sup>[30]</sup>. Les DES sont obtenus par complexation d'un sel d'halogénure avec un mélange de sel d'ammonium quaternaire et d'amides <sup>[31, 32]</sup>. Indépendamment, les composés du DES (tels que ChCl et urée) ont une température de fusion supérieure à 100°C ( $T_f(\text{ChCl}) = 302^\circ\text{C}$  et  $T_f(\text{urée}) = 133^\circ\text{C}$ ), mais l'agent complexant permet d'abaisser fortement la température de fusion en délocalisant la charge de l'anion via une liaison hydrogène. La liaison hydrogène est créée entre la molécule amide et l'ion halogène, effet qui a notamment été mis en évidence entre la molécule d'urée et l'ion chlore <sup>[31]</sup>. Dans cette étude, ils observent l'évolution de la température de solidification pour une variété de sels d'ammoniums quaternaires. Ainsi, dans le mélange eutectique ChCl-urée, ils observent une diminution de  $T_f$  suivant l'anion, tel que :  $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{BF}_4^-$ . Ils suggèrent que cette observation s'accorde avec une augmentation de l'interaction entre l'anion et l'amide (liaison hydrogène).

Les mélanges eutectiques ChCl-urée (DES) ont été trouvés pour permettre l'extraction de métaux provenant d'une matrice d'oxydes métalliques ou de sels métalliques <sup>[31, 33]</sup>. Par ailleurs, il a été constaté que les DES étaient miscibles dans l'eau, l'éthanol et le méthanol et ne le sont pas dans des composés tels que l'acétone, l'acétonitrile ou le toluène (en accord avec leurs fortes capacités à former des liaisons hydrogènes). Leurs propriétés de conduction sont bonnes ( $1\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$  pour le composé ChCl : urée 1 : 2) et ces valeurs sont comparables à celles des LIs à base d'imidazolium <sup>[34]</sup>. Notons que la viscosité et la conductivité de ces composés sont fortement dépendantes de l'amide et du sel d'ammonium quaternaire. Ainsi, le choix des composés pourra être ciblé suivant l'application visée.

Malgré la solubilité des sels métalliques dans ChCl-urée (1 : 2), la solubilité est en général inférieure à 1 %<sub>wt</sub>. Une étude plus récente, sur la solubilité des oxydes métalliques dans les DES à base de ChCl <sup>[35]</sup>, montre qu'avec l'utilisation d'acide malonique, une plus grande quantité d'oxydes métalliques peut être dissoute.

Bien que les LIs à base de ChCl aient l'avantage d'être bon marché, ils présentent l'inconvénient d'être miscibles dans l'eau. Pour palier le caractère hydrophile des composés à base de choline, Nockemann et al. <sup>[36]</sup> ont réalisé un composé TSIL à partir de la bétaine. L'étude des propriétés de [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] (cf. Figure 2.2) indique une viscosité de 351 cP à 60°C, une hydrophobicité à température ambiante et un caractère hydrophile à partir de 55°C. Il est également apparu que [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] était miscible avec d'autres liquides ioniques contenant l'anion [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>. Dans cette publication, [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] a été présenté comme ayant solubilisé un plus grand nombre d'oxydes métalliques (dont l'oxyde d'argent (Ag<sup>I</sup>)) qu'avec des composés à base de [Ch][Cl]. Ceci s'explique par le remplacement du groupe hydroxyle de la choline par le groupement carboxylique, qui facilite la dissociation.



**Figure 2.2 : Structure de [Hbet][NTf<sub>2</sub>] <sup>[36]</sup>.**

Parallèlement, Nockemann et al. <sup>[36]</sup> ont synthétisé d'autres LIs à partir de la bétaine. Toutefois, ces liquides ioniques : [Hbet][PF<sub>6</sub>], [Hbet][OTf] et [Hbet][C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO] ont montré des points de fusion particulièrement élevés, respectivement de 159, 125 et 144°C.

### 1.3. Choix des liquides ioniques

La synthèse bibliographique, incluant le chapitre I, a permis d'identifier quelques LIs susceptibles de satisfaire aux conditions environnementales, industrielles et physico-chimiques (cf. conclusion chapitre 1). Nous avons pu constater que leurs propriétés ont suscité un intérêt pour la récupération de l'or et l'argent dans les minerais, la solubilisation d'espèces métalliques et organiques et plus largement dans les procédés de récupération de métaux.

Les études sur les interactions solutés-solvants (cf. Chapitre I) montrent la difficulté qu'il existe à définir un ou des liquides ioniques pour une application précise.

Les divers travaux soulignent avec insistance que le cation aura un rôle mineur (en comparaison de l'anion) vis à vis du processus de solubilisation et lixiviation, mais qu'il affectera la polarité et le caractère plus ou moins hydrophobe du liquide ionique.

Au vu de la disponibilité, du prix et par souci de comparaison avec d'autres travaux nous avons défini les cations dialkyl-imidazolium comme des candidats potentiels et plus spécifiquement le cation butyl-méthyl-imidazolium ( $\text{BMIM}^+$ ). Il présente l'avantage d'avoir un bas point de fusion et des propriétés de stabilité (thermiques et électrochimiques) et de conductivité acceptables pour un grand nombre d'anions.

Le choix de l'anion est complexe, car il affecte fortement les propriétés et le prix du liquide ionique. Une mauvaise stabilité chimique et/ou électrochimique peut être rédhibitoire pour une utilisation industrielle. Bien que la stabilité thermique soit suffisante (au-delà de 200 °C) pour l'ensemble des liquides ioniques, certains liquides ioniques souffrent d'une piètre stabilité chimique vis-à-vis de l'eau. L'hydrolyse d'anions incorporant des atomes de fluor peut entraîner la formation de HF, phénomène souligné par de nombreux auteurs <sup>[37-39]</sup>. Néanmoins, ceci ne constitue pas une loi pour les anions fluorés. L'anion  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$  a été trouvé stable en présence d'eau et montre un caractère hydrophobe pouvant s'avérer utile pour éviter une modification des propriétés du milieu lors d'une utilisation sous conditions atmosphériques. Ce caractère hydrophobe sera également bénéfique pour maintenir la stabilité de la fenêtre électrochimique. Pour la plupart d'entre eux, la température de fusion est inférieure à la température ambiante et ils possèdent une neutralité qui leur confère de bonnes propriétés de viscosité et conductivité (en comparaison aux autres types de liquides ioniques). Néanmoins, le caractère neutre de ces liquides ioniques est au détriment des paramètres de solvation ou de mise en solution de molécules complexes ou de sels métalliques. En dépit de bonnes propriétés physico-chimiques, leurs coûts prohibitifs est un frein majeur à leur utilisation. Ce dernier aspect nécessite de s'intéresser à des anions moins onéreux, facilitant la mise en solution ou l'extraction d'espèces.

Dans les liquides ioniques, l'affinité de l'anion pour le métal est décrite par la basicité de Lewis. Dans cette classe, on retrouve les lactates <sup>[40, 41]</sup>, formates, acétates (généralement carboxylates) et les anions dicyanamides <sup>[42, 43]</sup> (DCA).

Les anions dicyanamides sont rapportés pour être des bases de Lewis fortes, ce qui contraste avec les anions  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$  et  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  qui sont souvent étudiés en milieu liquide ionique, mais qui sont présentés comme de faibles bases de Lewis <sup>[42]</sup>. Welton et al. <sup>[44]</sup> rapportent que les ions triflates ( $\text{TfO}^-$ ), ainsi que les ions trifluoroacétates (TFA) sont fortement coordonnants (dû à la présence des groupes fonctionnels sulfate et carboxylate). Ils soulignent également que les composants analogues méthanesulfonate  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  et acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sont plus basiques que  $\text{TfO}^-$  et  $\text{TFA}^-$  mais que, en contre partie, ils ont une fenêtre électrochimique plus étroite. Ainsi, Le caractère basique du liquide ionique facilitera la solubilisation mais affectera la stabilité anodique, tandis qu'un LI neutre permettra l'obtention d'une large fenêtre anodique au détriment des propriétés de mise en solution.

Il apparaît clairement que les propriétés de solvation dépendront de la nature exacte des ions constituant le liquide ionique. Les propriétés de solvation seront largement déterminées par la capacité du LI à agir comme un donneur ou accepteur d'électrons ainsi que par le degré de localisation de la charge sur l'anion. Les anions qui possèdent une haute densité de charge et les cations avec de courtes chaînes alkyles stabiliseront plus facilement les molécules polaires. Au contraire, il a été trouvé qu'un LI plus lipophile pourra être généré avec l'emploi d'un anion avec une densité de charge diffuse et/ou une augmentation de la chaîne alkyle du cation <sup>[45, 46]</sup>.

Au vu des différentes propriétés physico-chimiques et des travaux entrepris sur la lixiviation de l'or et de l'argent, nous avons défini trois liquides ioniques. Une présentation succincte de leurs propriétés est présentée dans le Tableau 2.4, Bien que d'autres anions auraient pu être étudiés (espèces présentant un groupe fonctionnel tel que les TSILs, anion acétate,...), ces trois liquides ioniques présentent l'avantage d'avoir fait l'objet d'une étude pour la récupération de métaux précieux. Ils ont montré des résultats d'extraction encourageants et ont permis la mise en solution d'espèces complexantes et de sels métalliques. L'absence d'espèces fluorées dans les trois liquides ioniques élimine le risque de formation d'acide fluorhydrique (HF) sous à cause de l'hydrolyse des liquides ioniques dans un procédé ouvert. Par ailleurs, les trois liquides ioniques sont disponibles commercialement et présentent un coût extrêmement faible en comparaison des liquides ioniques usuels (tout particulièrement pour les anions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{Cl}^-$ ).

D'autres liquides ioniques auraient pu être sélectionnés, mais il est avant tout indispensable de comprendre les limitations pour l'extraction des métaux précieux : solubilité des sels, pouvoir oxydant, pouvoir complexant, transport de matière, matrice du déchet (sélectivité), stabilité du liquide ionique. Il se peut que ce soit une combinaison qui freine l'étape de lixiviation. Si tel est le cas, d'autres liquides ioniques seront considérés.

**Tableau 2.4 : Propriétés des liquides ioniques issus de la famille des sels de type dialkyl-imidazolium.**

Cations	Anions	*Pureté (Solvionic®)	*T <sub>fusion</sub> / °C	*Densité (80°C)	*M <sub>w</sub> / g.mol <sup>-1</sup>	[Anion] & [Cation] / mol.L <sup>-1</sup>
<b>BMIM</b>	<b>HSO<sub>4</sub></b>	98% Halogénures ≤ 250 ppm H <sub>2</sub> O ≤ 1%	28	1,277	236,29	5,40
<b>BMIM</b>	<b>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	99% Halogénures ≤ 100 ppm H <sub>2</sub> O ≤ 0,8%	75-80	1,1	234,32	4,81
<b>BMIM</b>	<b>Cl</b>	98% H <sub>2</sub> O ≤ 2%	73	1,053	174,67	6,03

\* Les valeurs proviennent du fournisseur Solvionic®

## 2. Résultats et discussions

Dans ce chapitre, la partie résultat a pour objectif de déterminer ou tout au moins de réduire le champ d'investigation des systèmes candidats à la lixiviation de l'or et plus largement des métaux précieux. Pour cela, nous devons déterminer et comprendre comment les stabilités électrochimiques et thermiques évolueront suivant la nature du cation et de l'anion du liquide ionique. Par la suite, nous nous intéresserons aux aspects de solubilisation des composés indispensables à la lixiviation des métaux précieux. Enfin, des tests de lixiviation seront entrepris suivant la nature du complexant et de l'oxydant.

Pour plus de clarté et pour faciliter l'interprétation des résultats relatifs à la stabilité électrochimique et thermique, l'ensemble des liquides ioniques étudiés au cours de cette thèse seront intégrés à l'étude.

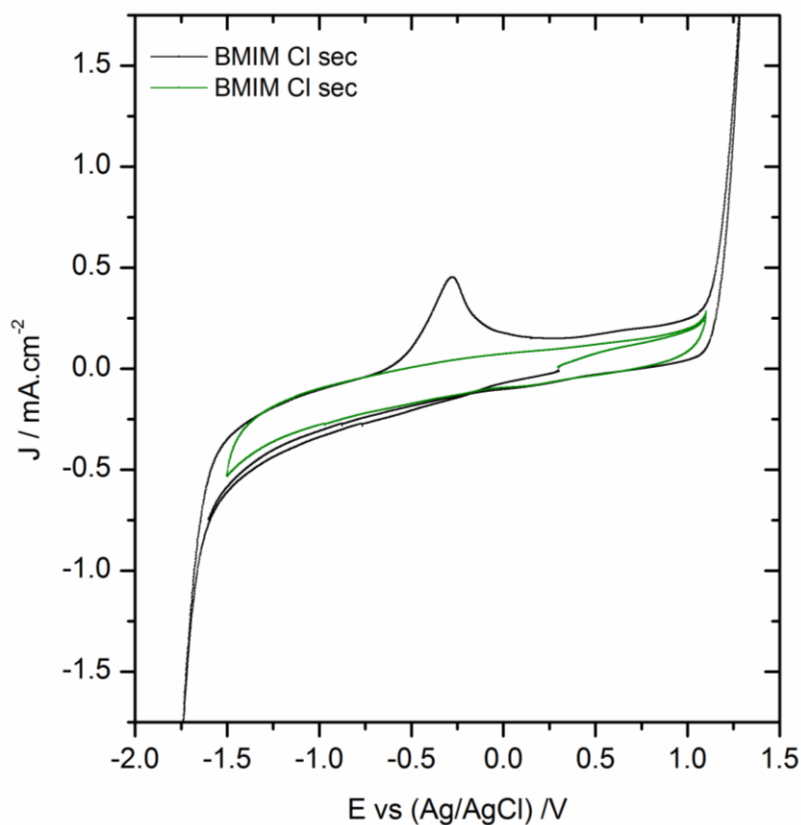
Ainsi, il sera plus aisé de déterminer l'effet de l'anion ( $\text{BMIM}^+ \text{X}^-$  avec  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) et du cation 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium ([HMIM], [EMIM], [BMIM] avec l'anion  $\text{Cl}^-$ ) sur les propriétés de stabilité. Bien que tous les LIs soient intégrés à la partie résultat, seuls les trois liquides ioniques présentés précédemment ( $\text{BMIM}^+ \text{X}^-$  avec  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ) feront l'objet d'une étude sur les aspects de solubilité et de lixiviation de l'or.

## 2.1. Stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique du solvant est une propriété essentielle qui doit être satisfaite pour éviter la dégradation du LI lors des différentes étapes qui mènent au recyclage de métaux précieux. Dans le procédé hydrométallurgique envisagé, la borne de potentiel anodique doit être supérieure au potentiel de l'oxydant pour permettre sa régénération. La borne de potentiel cathodique doit, quant à elle, être suffisamment importante pour permettre l'électrodéposition de métaux. Bien qu'un grand nombre de liquides ioniques soient susceptibles de satisfaire ces conditions, la présence d'impuretés telles que l'eau ou des températures élevées peuvent entraîner une diminution importante de la fenêtre électrochimique. Dans cette partie, nous quantifierons les limites de potentiels anodiques et cathodiques suivant l'anion et le cation du liquide ionique et nous évaluerons l'influence de la température.

La Figure 2.3 présente deux voltampérogrammes à 80°C sur une électrode de carbone vitreux (GC) immergée dans le liquide ionique [BMIM][Cl]. Le premier voltampérogramme (courbe noire) met en évidence la limite anodique ( $E_a = 1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) relative à l'oxydation des anions  $\text{Cl}^-$  et la limite cathodique ( $E_c = -1,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) relative à la réduction des cations  $\text{BMIM}^+$ . Par ailleurs, la courbe verte présente un pic d'oxydation ( $E_{\text{pic}} = -0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) qui est attribuable aux sous produits cathodiques. En effet, lorsque la limite cathodique n'est pas franchie, le pic d'oxydation est absent du voltampérogramme. Ainsi, la limite de stabilité électrochimique du liquide ionique [BMIM][Cl] sur carbone vitreux peut être évaluée et a été trouvée voisine de 2,9 V (cf. Annexes p 228 section 1 et p231 section 3). De la même façon, les limites de potentiels cathodiques et anodiques (densité de courant limite arbitraire de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) ont été établies sur les différents liquides ioniques. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.5.





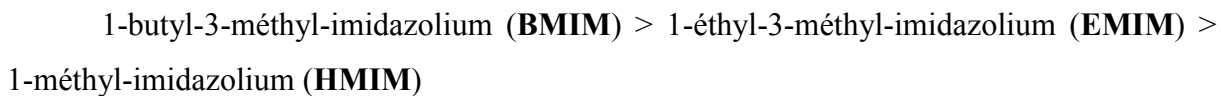
**Figure 2.3 : Voltampérogrammes du liquide ionique [BMIM][Cl] séché et réalisé à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $80^\circ\text{C}$  sur une électrode de carbone vitreux.**

**Tableau 2.5 : Potentiels limites en oxydation ( $E_a$ ), en réduction ( $E_c$ ) et largeur de la fenêtre de stabilité électrochimique ( $\Delta E$ ) sur électrode de carbone vitreux à  $80^\circ\text{C}$  et pour une densité de courant de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , famille de liquide ionique issue des cations dialkyl-imidazolium.**

Cations	Anions	$E_c /$ V vs. Ag/AgCl	$E_a /$ V vs. Ag/AgCl	$\Delta E /$ V
HMIM	Cl	-1,4 <sup>(1)</sup>	1,2 <sup>(1)</sup>	2,6 <sup>(1)</sup>
EMIM	Cl	-1,5 <sup>(1)</sup>	1,2 <sup>(1)</sup>	2,7 <sup>(1)</sup>
BMIM	Cl	-1,7	1,2	2,9
BMIM	HSO <sub>4</sub>	-1,7	2,3	4,1
BMIM	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	-1,5	2,0	3,5
BMIM	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	-1,7	2,6	4,3
BMIM	BF <sub>4</sub>	-1,7	2,3	4,0

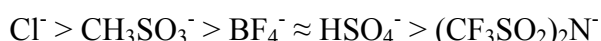
<sup>(1)</sup> Pour une température de  $90^\circ\text{C}$

On constate que, pour l'anion  $\text{Cl}^-$ , la fenêtre de stabilité électrochimique croît avec la longueur de la chaîne alkyle (en  $\text{C}_1$ ), tel que :



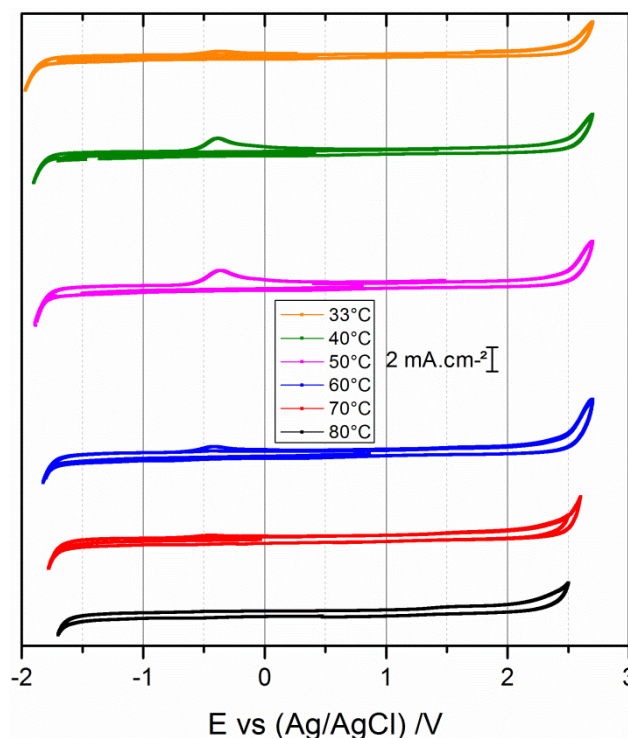
Par ailleurs, on observe que la limite anodique reste constante et que la limite cathodique évolue suivant la longueur de la chaîne alkyle. Dans la littérature, aucune généralisation n'a pu être clairement établie suivant la longueur de la chaîne alkyle, que ce soit sur un cation aromatique ou aliphatique. Lorsqu'on s'intéresse plus spécifiquement aux cations imidazolium, il a été observé que la stabilité du cation était fonction de la présence ou non d'une chaîne alkyle en position 2 du cycle imidazolium ( $\text{C}_2$ ). Il a été conclu qu'en absence de chaîne alkyle, le proton en position  $\text{C}_2$  était particulièrement labile et qu'il était à l'origine de la dégradation du liquide ionique <sup>[47]</sup>. Ainsi, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (en  $\text{C}_1$ ) provoque une stabilisation du cation 1,3dialkylimidazolium qui a pour effet d'élargir la fenêtre de stabilité électrochimique. Plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus les effets inductifs (donneurs) sont importants. Les effets inductifs ont pour conséquence de compenser la charge positive du cycle et donc de rendre plus stable le cation vis-à-vis de la réduction. La même influence de la structure a d'ailleurs pu être observée avec l'anion  $[\text{TFSI}]$  <sup>[48]</sup>. En somme, en augmentant la longueur de chaîne en position  $\text{C}_1$ , on stabilise l'atome d'hydrogène en position  $\text{C}_2$  de l'hétérocycle imidazolium.

On constate que pour le cation  $\text{BMIM}^+$ , la fenêtre de stabilité électrochimique croît avec l'anion, tel que :



Conformément à la littérature, l'anion halogénure  $\text{Cl}^-$  s'oxyde le plus facilement comparativement aux anions  $\text{BF}_4^-$  et  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  qui sont particulièrement stables avec une fenêtre électrochimique supérieure à 4V <sup>[49, 50]</sup> pour les liquides ioniques  $[\text{BMIM}][\text{X}]$ . À notre connaissance, les fenêtres de stabilité électrochimique de  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  et  $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$  n'ont pas été rapportées. Compte-tenu du caractère basique de l'anion  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , il n'est pas surprenant de constater une faible limite de potentiel anodique. Concernant l'anion  $\text{HSO}_4^-$ , la fenêtre électrochimique indique une tendance neutre que l'on retrouve pour les anions  $\text{BF}_4^-$  et  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ .

L'évolution de la stabilité électrochimique suivant la température (cf. Figure 2.4) indique un gain de près de 400 mV lorsque la température diminue de 50°C. Ce qui représente une variation moyenne de 8 mV.°C<sup>-1</sup>. Ainsi, la température est un paramètre qui doit être pris en considération car elle influence notablement la fenêtre électrochimique du liquide ionique. Enfin, l'impact de l'eau sur la réduction de la stabilité électrochimique ne sera pas traité dans ce chapitre mais dans le chapitre 4, lorsque nous aurons défini un milieu et évalué la teneur en eau présente lors du processus de récupération des déchets.

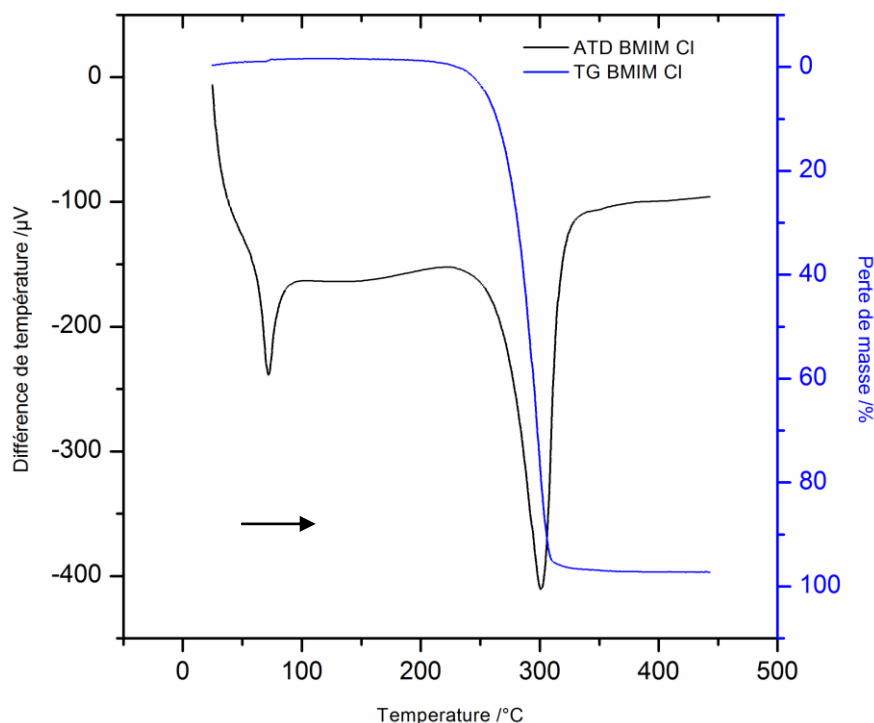


**Figure 2.4 : Voltampérogrammes du liquide ionique [BMIM][BF<sub>4</sub>] séché et réalisé à 50 mV.s<sup>-1</sup> pour les températures de 33, 40, 50, 60, 70 et 80°C sur une électrode de carbone vitreux.**

## 2.2. Stabilité thermique

La température maximale d'emploi des liquides ioniques est donnée par la température de décomposition et non d'ébullition comme c'est généralement le cas pour les liquides. L'analyse thermogravimétrique (cf. Annexes p241 section 4.1) sur le liquide ionique [BMIM][Cl] révèle deux processus endothermiques (cf. Figure 2.5 courbe noire) symbolisés par deux pics qui représentent la transformation de l'état solide à l'état liquide suivie de la décomposition du liquide ionique à plus haute température.

Cette décomposition s'accompagne d'une perte de masse à partir de 250°C (courbe bleue). Cette analyse a été reproduite sur les différents liquides ioniques et les résultats sont répertoriés dans le Tableau 2.6.



**Figure 2.5 : Thermogramme du liquide ionique [BMIM][Cl] séché et réalisé à une vitesse de 5°C.min<sup>-1</sup>.**

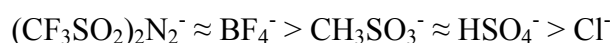
**Tableau 2.6 : Températures de décomposition déterminées par thermogravimétrie (TG) pour des liquides ioniques issus des cations dialkyl-imidazolium.**

Cations	Anions	T <sub>décomposition</sub> / °C	*T <sub>décomposition</sub> / °C
HMIM	Cl	230	-
EMIM	Cl	280	285 <sup>[51]</sup>
BMIM	Cl	250	250 <sup>[52]</sup>
BMIM	HSO <sub>4</sub>	313	-
BMIM	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	315	-
BMIM	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	420	423 <sup>[53]</sup>
BMIM	BF <sub>4</sub>	425	425 <sup>[53]</sup>

\* Valeurs issues de la littérature

A squelette organique constant, c'est essentiellement la nature de l'anion qui déterminera cette décomposition. Globalement, les LI sont thermiquement stables et se décomposent à températures élevées. Les anions faiblement nucléophiles montrent une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250 °C et jusqu'à des températures voisines de 350 °C.

Comme il a été précédemment souligné par d'autres auteurs <sup>[51]</sup>, la nature des anions influence préférentiellement la stabilité thermique des liquides ioniques. Dans notre étude (cf. Tableau 2.6, la température de décomposition diminue suivant l'ordre (cation BMIM) :



Ce classement concorde avec la littérature où les composés halogénés présentent une température de décomposition plus faible d'environ 100°C. Cette différence a été expliquée par l'attaque nucléophile de l'anion sur une des chaînes alkyles <sup>[54]</sup>. Enfin, soulignons que la présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition. De plus, il a été spécifié que l'étude dynamique (par thermogravimétrie 5°C.min<sup>-1</sup>) montrait une disparité des résultats avec une étude à température constante (plusieurs heures). Pour le liquide ionique [BMIM][Cl], une perte de masse de 20% a été observée à partir d'une température de 170°C <sup>[55]</sup>. Ainsi, pour une utilisation à haute température, il est impératif de considérer la cinétique de décomposition. Dans le cas présent, l'ensemble des liquides ioniques présentent une température de décomposition suffisamment élevée pour opérer à des températures inférieures ou égales à 100°C et ne constituent pas une limitation pour le procédé envisagé.

### 2.3. Solubilité des espèces

Une bonne solubilité des sels ou des molécules organiques est indispensable pour un grand nombre d'applications telles que l'électrodéposition, les batteries lithium et dans le cas présent la lixiviation. Le liquide ionique doit permettre la mise en solution d'une quantité significative d'espèces complexantes afin d'abaisser le potentiel de corrosion du métal.

De même, l'oxydant doit être suffisamment concentré pour favoriser un haut potentiel d'oxydation et une forte extraction des métaux précieux. L'aspect quantitatif et cinétique est fondamental en vue d'un processus industriel.

Pour les raisons évoquées précédemment (cf. Choix des liquides ioniques) et du fait du nombre important de combinaisons (liquide ionique + Oxydant (sel métallique) + complexant), nous avons principalement concentré notre étude sur les systèmes qui ont, par le passé, démontré leur faisabilité en milieux aqueux ou liquides ioniques. Ainsi, on retrouvera la thiourée ou le thiosulfate comme agents complexants et le Fe(III) comme oxydant. La perspective de régénérer l'oxydant durant le processus d'électrodéposition du métal nous a conduit à identifier des couples redox qui pouvaient également être envisagés, tels que :  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{8+}$ ,  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ .

Soulignons que pour des raisons de confidentialité, le couple  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  restera sous cette dénomination.

Les potentiels d'équilibres de ces couples doivent être suffisamment hauts, sans atteindre la fenêtre anodique de nos liquides ioniques. Enfin, ces espèces doivent impérativement subsister sous forme ionique dans leurs deux états d'oxydation et être peu toxiques. Ces critères nous amènent à considérer plus spécifiquement les oxydants suivant : Fe(III)/Fe(II), Co(III)/Co(II),  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ .

Dans le souci d'être au plus près des conditions industrielles, nous avons volontairement effectué ces tests de solubilité à l'air ambiant (cf. Annexes p236 section 3.2.1), en induisant la présence d'une quantité d'eau inhérente et susceptible d'influer sur la fraction d'espèces solubles. Compte-tenu des concentrations visées ( $> 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ), nous pouvons dans un premier temps, négliger la concentration en sel dissout dû à la présence d'eau (noté « sans  $\text{H}_2\text{O}$  », cf. Tableau 2.7). Parallèlement, la même expérience a été réalisée avec l'ajout d'une quantité d'eau afin de considérer la variation de solubilité des espèces et la miscibilité des liquides ioniques à l'hydratation contrôlée (noté « avec  $\text{H}_2\text{O}$  », cf. Tableau 2.7). Dans ce dernier cas, les espèces ont été préalablement dissoutes dans l'eau avant d'être introduites dans le liquide ionique. La quantité d'eau introduite est variable et dépend de la limite de solubilité de l'espèce considérée en milieu aqueux. Les résultats de solubilité pour les liquides ioniques sont présentés dans le Tableau 2.7.

**Tableau 2.7 : Solubilité à 80°C sous conditions atmosphériques avec et sans ajout d'eau pour différentes espèces complexantes (Tableau A) et oxydantes (Tableau B) en milieu liquide ionique [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], [BMIM][HSO<sub>4</sub>] et [BMIM][Cl].**

Tableau A : Complexants

		Solubilité en milieu liquide ionique à 80°C					
		[BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]		[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]		[BMIM][Cl]	
Réactifs	Formule chimique	Sans H <sub>2</sub> O	Avec H <sub>2</sub> O	Sans H <sub>2</sub> O	Avec H <sub>2</sub> O	Sans H <sub>2</sub> O	Avec H <sub>2</sub> O
Thiourée	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Thiosulfate d'ammonium	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	non	faible	non	faible	non	faible
Thiosulfate de sodium	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	non	oui	non	oui	non	oui
Chlorure de sodium	NaCl	non	oui	non	oui	-	-
Chlorure de potassium	KCl	non	oui	non	oui	-	-
Iodure de sodium	NaI	non	oui	non	oui	-	-
Bromure de sodium	NaBr	non	oui	non	oui	-	-

Tableau B : Oxydants

		Solubilité en milieu liquide ionique à 80°C					
		[BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]		[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]		[BMIM][Cl]	
Réactifs	Formule chimique	Sans H <sub>2</sub> O	Avec H <sub>2</sub> O	Sans H <sub>2</sub> O	Avec H <sub>2</sub> O	Sans H <sub>2</sub> O	Avec H <sub>2</sub> O
Fer(III)	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Fer(III)	Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	oui	oui	faible	faible	oui	oui
HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	2KHSO <sub>5</sub> ·KHSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	non	oui	non	oui	non	oui
Co(III)	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	non	faible	non	faible	non	faible
Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>1</sub> O <sub>y</sub>	non	non	non	non	non	non
Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>1</sub> X <sub>1</sub>	non	non	non	non	non	Non
Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	non	faible	non	faible	non	faible
Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	non	faible	non	faible	non	faible
Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>1</sub> X <sub>L</sub>	oui	oui	non	oui	oui	oui

Oui = Solubilité égale ou supérieure à 0,2 mol.L<sup>-1</sup> (Tab A) et 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (Tab B). Non = Solubilité inférieure à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Faible = Solubilité inférieure à 0,02 mol.L<sup>-1</sup>.

La solubilisation des ions métalliques en milieu liquide ionique peut être séparée en deux processus, impliquant i) la simple dissolution du sel métallique (au travers la coordination avec l'anion du liquide ionique) et ii) la dissolution du métal avec son complexe de coordination, dans lequel la sphère de coordination du métal reste intacte. Dans la première dissolution, on retrouve la solubilisation de sel métallique chloré dans des liquides ioniques avec des chlorures tels que  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ . L'anion du LI est une base de Lewis qui doit permettre la coordination du sel métallique par un mécanisme de complexation. Ce système de solubilisation a largement contribué à la mise en solution de divers sels métalliques, notamment pour l'électrodéposition de cuivre <sup>[56]</sup> à partir de  $\text{CuCl}$  ou de fer <sup>[57]</sup> à partir de  $\text{FeCl}_3$ . Bien que le chlorure de fer soit soluble pour chaque liquide ionique, on peut s'attendre à ce que le mode de dissolution et les complexes résultants diffèrent pour chacun d'entre eux.

Il apparaît clairement en Tableau 2.7, qu'à l'exception du  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et de  $\text{Ox}_1\text{X}_\text{L}$ , la solubilité des composés est très largement insuffisante. Ceci montre bien la difficulté des liquides ioniques à rompre les interactions électrostatiques dans les sels métalliques. La solubilité est supérieure lorsque l'anion du LI permet la coordination avec le sel métallique ( $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  et  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Du reste, l'insolubilité de l'oxyde  $\text{Ox}_1$  ( $\text{Ox}_1\text{O}_\text{y}$ ) était prévisible, bien que certains travaux aient montré une relative solubilité de quelques oxydes métalliques en milieu liquide ionique <sup>[33]</sup>. À défaut d'une bonne solubilisation en l'absence d'eau, une pré-dissolution en milieu aqueux a permis d'accroître, pour les trois liquides ioniques, la quantité d'espèces en solution (complexant ou oxydant). L'utilisation d'un co-solvant peut néanmoins être sujet à discussion. En effet, l'ajout d'une forte quantité d'eau (ex : 20% massique) entraînera la perte de certaines propriétés physico-chimiques telles que la stabilité électrochimique. Une alternative consisterait à retirer le co-solvant (ici l'eau) après la mise en solution. Bien que cette démarche ait été réalisée avec succès dans des liquides ioniques, elle est d'un faible intérêt industriel (aspects économiques).

Comme il a pu être discuté précédemment, l'utilisation de liquides ioniques incorporant des groupes fonctionnels pourrait s'avérer extrêmement efficace pour la dissolution des sels (TSILs). Toutefois, leurs coûts est un frein majeur et cette catégorie de liquides ioniques n'est à ce jour pas disponible commercialement.



Néanmoins, les problèmes de solubilité des sels d'halogénures (NaCl, KCl, NaI, NaBr) peuvent être surmontés par l'utilisation du liquide ionique comportant l'anion ciblé ([BMIM][Cl], ([BMIM][Br] ou [BMIM][I]).

Cette approche a l'avantage i) d'induire l'espèce active en forte concentration, ii) d'éliminer le coût de l'espèce complexante et iii) d'éviter l'étape de pré-dissolution (et évite ainsi l'utilisation d'un co-solvant). Néanmoins, la fenêtre de stabilité des halogénures est réduite et décroît suivant l'anion tel que (cation BMIM<sup>+</sup>)<sup>[49, 58]</sup> :



Compte-tenu du fait que les espèces Cl<sup>-</sup> présentent la plus importante limite anodique, nous souhaitons en priorité évaluer le pouvoir de dissolution du liquide ionique [BMIM][Cl]. Une fenêtre anodique trop faible entraînerait la dégradation du liquide ionique ce qui est incompatible avec nos objectifs industriels et environnementaux. L'anion iodure rentre dans cette catégorie avec une limite anodique voisine de 0 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>, soit 400 mV plus basse que la limite des anions Cl<sup>-</sup><sup>[49]</sup>. Bien que l'introduction sous forme de sel puisse être envisagée (NaI, KI,...), cela nécessite l'introduction d'une importante fraction d'eau qui causerait une forte diminution de la limite anodique et cathodique du liquide ionique.

Il résulte de cette étude que, quelque soit le liquide ionique, la présence d'un co-solvant permet d'accroître la teneur en espèces dissoutes. En l'absence d'eau, c'est la Thiourée, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, et Ox<sub>1</sub>X<sub>L</sub> qui montrent les meilleures solubilités pour les liquides ioniques. Enfin, on constate également que la solubilité a varié suivant la nature de l'anion. Tandis que les liquides ioniques [BMIM][Cl] et [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] ont des solubilités semblables, le liquide ionique [BMIM][HSO<sub>4</sub>] a montré une très faible capacité de solubilisation vis-à-vis de différentes espèces considérées. A ce stade, d'autres milieux peuvent être considérés, mais rappelons qu'il est avant tout indispensable d'écarter les systèmes inactifs et d'évaluer la ou les limitations vis-à-vis du processus de lixiviation de l'or.

## 2.4. Lixiviation de l'or en réacteur ouvert

Dans le but d'identifier un milieu (cations, anions, aditif(s)) approprié à la lixiviation de l'or, les tests de lixiviation constituent le paramètre majeur.

Conjointement aux paramètres de solubilité et dans le souci d'être au plus près des conditions industrielles, nous avons effectué ces tests en réacteur ouvert (pression atmosphérique et humidité ambiante, cf. Annexes p236 section 3.2.2).

Ces tests de lixiviation sont accompagnés de mesures de potentiel sur électrode d'or afin de déterminer d'une part le potentiel de corrosion ( $E_c$ ) et d'autre part, les potentiels à l'abandon des réactifs (espèces oxydantes et complexantes seules dans le liquide ionique cf. Tableau 2.7). Compte-tenu du manque d'information sur les équilibres thermodynamiques en milieu liquide ionique, ces valeurs visent à évaluer le caractère oxydant et complexant des espèces. Cette étude devrait permettre de définir les limitations majeures à la réalisation d'une lixiviation efficace de l'or, suivant :

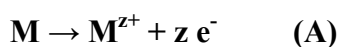
1. La nature des espèces complexantes (Thiourée,  $\text{Cl}^-$ ).
2. La nature des espèces oxydantes ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ox}_1\text{X}_L$ ).
3. Les liquides ioniques  $[\text{BMIM}][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  et  $\text{HSO}_4^-$ ).

#### 2.4.1. Considérations électrochimiques

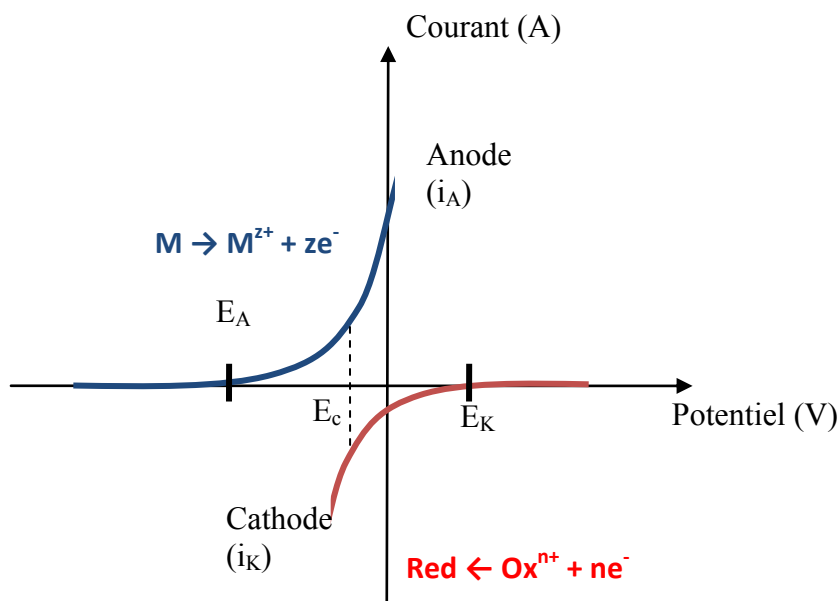
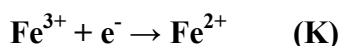
La lixiviation correspond à la corrosion du métal à mettre en solution à l'aide d'un oxydant, voire d'un complexant des ions métalliques.

La corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un matériau métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide conducteur ionique. La réaction de corrosion résulte alors de l'addition de deux réactions indépendantes, l'une anodique (A) l'autre cathodique (K). La réaction de corrosion résulte d'un courant anodique ( $i_A$ ) et cathodique ( $i_K$ ) dont la somme est nulle (cf. Figure 2.6). Le potentiel pris par l'électrode de travail définit le potentiel mixte ou de corrosion «  $E_c$  ». Ceci se traduit par le passage d'ions métalliques en solution.

La nature électrochimique de la corrosion d'un métal « M » de valence « z » qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées. La réaction anodique d'oxydation correspond à la lixiviation du métal dans l'électrolyte avec échange d'électrons tel que :



Conjointement, la surface est le siège d'une réaction cathodique (K) de réduction, consommatrice d'électrons, en présence d'un sel ferrique :



**Figure 2.6 : Schéma représentant la lixiviation d'un métal avec:  $E_A$  le potentiel (anodique) à partir duquel le métal est dissout,  $E_K$  le potentiel (cathodique) à partir duquel on observe la réduction de l'oxydant à la surface du métal,  $E_c$  le potentiel de corrosion du métal.**

#### 2.4.2. Influence du complexant

Comme il a été mentionné précédemment, la thiourée et les ions halogénures ont permis la lixiviation d'or en milieu liquide ionique. Compte-tenu de la fenêtre de stabilité électrochimique des espèces halogénures, ce sont les espèces chlorure qui constituent le plus grand intérêt. Ainsi, la thiourée et les chlorures seront les deux espèces évaluées vis-à-vis de la lixiviation de l'or. Par ailleurs, les tests de lixiviation demandent l'utilisation d'un oxydant et le chlorure de fer hexahydraté présente une excellente solubilité vis-à-vis des différents liquides ioniques ; pour cette raison il sera utilisé comme oxydant.

L'ensemble des résultats de lixiviation seront présentés suivant le temps d'immersion du métal et la surface introduite, tel que :

$$Perte\ de\ masse = \tau_{lix} = \frac{\Delta m_{Au}}{\Delta t * S_{Au}} \quad \text{Équation 2.9}$$

Avec  $\Delta m_{Au}$  la perte de masse d'or (mg),  $\Delta t$  la durée de lixiviation (h)  $S_{Au}$  la surface d'or immergée dans la solution ( $cm^2$ ) et  $\tau_{lix}$  le taux de lixiviation ( $mg_{Au} \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}_{Au}$ ).

La Figure 2.7 présente le taux de lixiviation d'un fil d'or suivant la nature de l'anion du liquide ionique (cation BMIM<sup>+</sup>) et pour trois solutions lixiviantes :

1.  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  à  $0,1\ mol.L^{-1}$  (histogramme rouge),
2. Thiourée à  $0,2\ mol.L^{-1}$  et  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  à  $0,1\ mol.L^{-1}$  (histogramme bleu),
3.  $[BMIM][Cl]$  à  $0,2\ mol.L^{-1}$  et  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  à  $0,1\ mol.L^{-1}$  (histogramme vert).

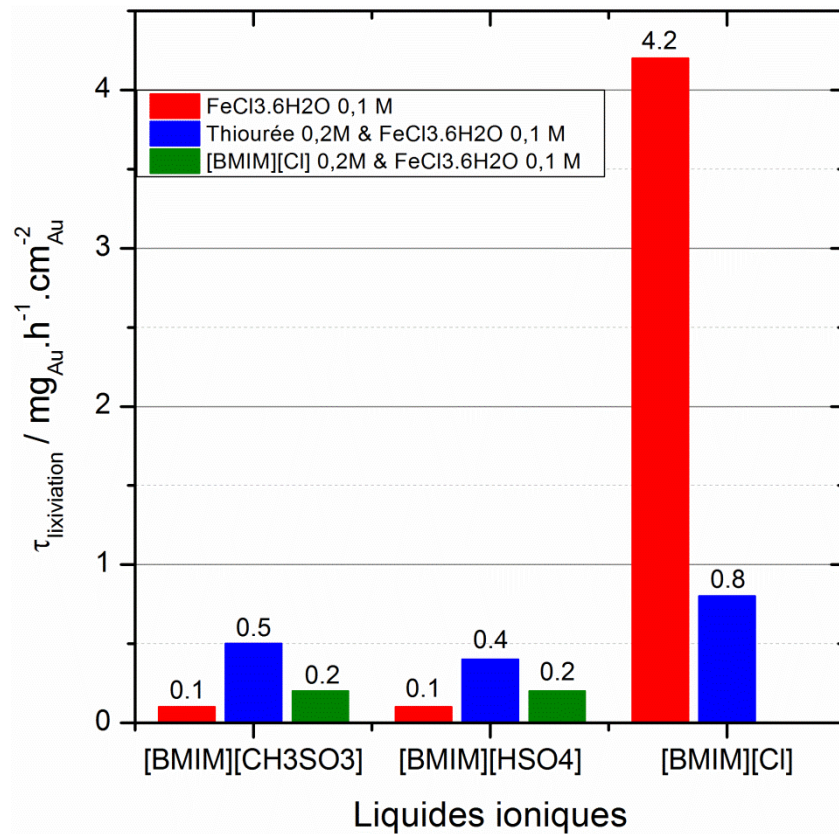


Figure 2.7 : Lixiviation d'un fil d'or à  $80^\circ C$  sous air et sous agitation durant 48 heures dans  $[BMIM][CH_3SO_3]$ ,  $[BMIM][HSO_4]$  et  $[BMIM][Cl]$  avec  $0,1\ mol.L^{-1}$  de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (rouge), avec  $0,2\ mol.L^{-1}$  de Thiourée (bleu) et avec  $0,2\ mol.L^{-1}$  de  $[BMIM][Cl]$  (vert).

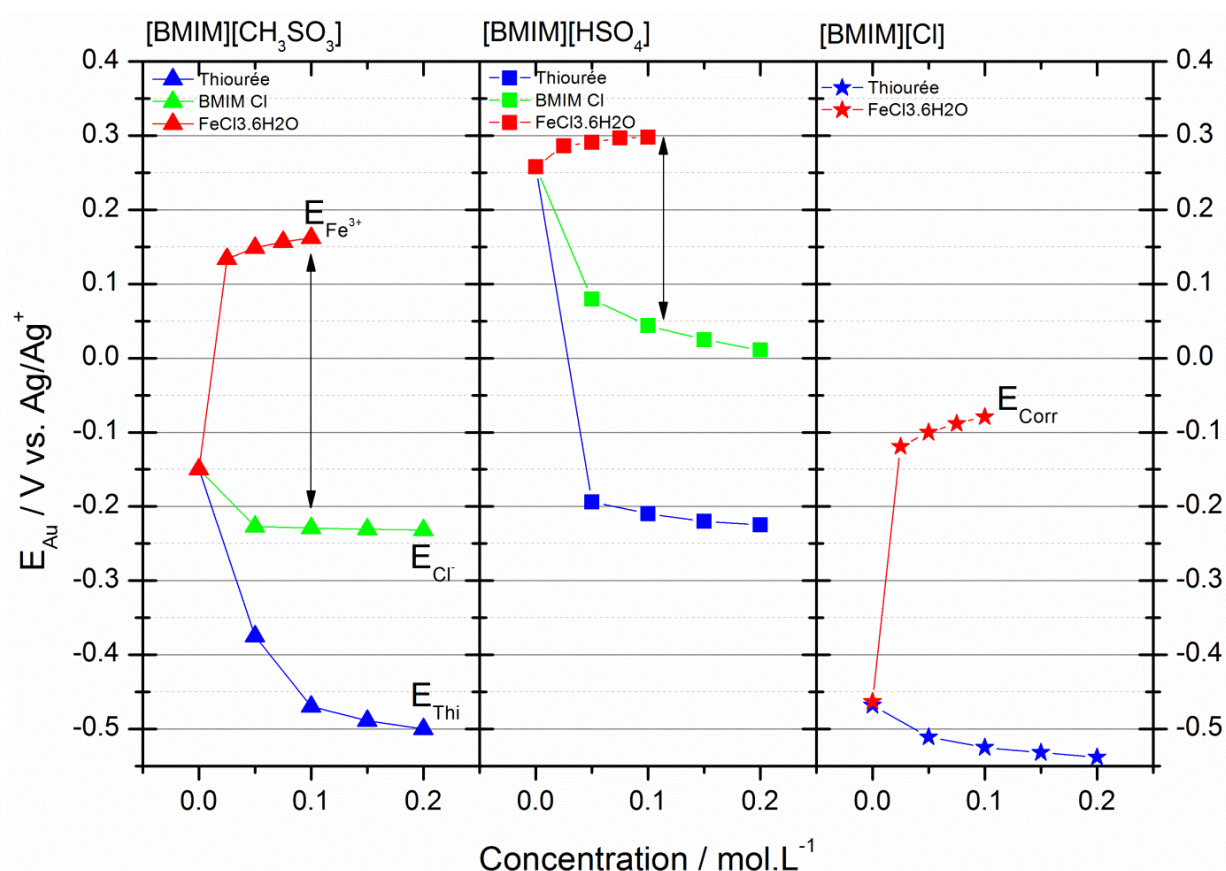
Les résultats indiquent que l'utilisation conjuguée de la thiourée et du Fe(III) résulte de taux d'extractions similaires ( $\approx 0,5 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) pour les trois LIs. Dans le cas du liquide ionique [BMIM][Cl], le taux de lixiviation est significativement supérieur lorsque les espèces chlorures sont les seules présentes en solution ( $\approx 4,2 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Différentes causes peuvent expliquer l'origine de cette diminution ; parmi elles, il peut être suggéré qu'une compétition s'exerce entre la thiourée et les chlorures. Ces résultats ne permettent pas de conclure, néanmoins ils mettent en évidence le faible intérêt à conjuguer des espèces présentant une affinité pour l'or. Ainsi, bien que la thiourée soit réputée pour avoir une forte affinité avec l'or, elle ne favorise pas nécessairement le taux de lixiviation. Cela peut s'expliquer par un faible pouvoir complexant en milieu liquide ionique, ou bien par une dégradation de la thiourée qui tend à ralentir la lixiviation.

À la différence de [BMIM][Cl], la présence de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans [BMIM][ $\text{CH}_3\text{SO}_3$ ] et [BMIM][ $\text{HSO}_4$ ] indique de très faibles taux de lixiviation qui peuvent être expliqués par la différence de chlorure libre en solution. En effet, ces deux derniers ne présentent pas de complexant en solution, tandis que [BMIM][Cl] à une concentration théorique en  $\text{Cl}^-$  voisine de  $6,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans une solution d'eau régale (rapport 1:2 de  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ), la même expérience à température ambiante a indiqué une cinétique de lixiviation de l'or voisine de  $28 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Bien que extrêmement nocif et dangereux, ce système a montré une vitesse de lixiviation nettement supérieure et met l'accent sur la nécessité d'améliorer le taux de lixiviation par rapport à ceux obtenus pour les différents liquides ioniques. Pour améliorer le taux de lixiviation, il est donc impératif de déterminer la ou les limitations cinétique. Pour cela et conjointement aux mesures de lixiviation, les potentiels d'abandon sur électrode d'or ont été mesurés suivant les réactifs et les liquides ioniques.

Ainsi, la Figure 2.8 représente le potentiel d'abandon enregistré sur une électrode d'or suivant l'oxydant et/ou le complexant dans [BMIM][ $\text{CH}_3\text{SO}_3$ ] (graphique de gauche), [BMIM][ $\text{HSO}_4$ ] (au centre) et le potentiel de corrosion (en présence de l'oxydant) pour [BMIM][Cl] (à droite). Cette mesure ne rend pas compte des étapes réactionnelles durant la lixiviation de l'or, des surtensions d'activation ou du transport de matière. Elle permet de quantifier l'écart maximal existant entre les potentiels de l'oxydant et du complexant. De cette façon, nous pourrions écarter les systèmes pour lesquels l'écart des potentiels d'abandon est faible et donc incompatible avec une bonne cinétique de lixiviation.

Compte-tenu que le liquide ionique [BMIM][Cl] présente une forte concentration d'espèces complexantes, nous traiterons les résultats indépendamment des liquides ioniques [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] et [BMIM][HSO<sub>4</sub>].



**Figure 2.8 : Evolution des potentiels d'abandon sur une électrode d'or à 80°C sous air en fonction de l'oxydant ( $FeCl_3.6H_2O = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , courbe rouge) et du complexant ([BMIM][Cl] courbe verte ou Thiourée courbe bleue) pour les liquides ioniques [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (graphique de gauche), [BMIM][HSO<sub>4</sub>] (graphique du milieu) et du potentiel d'abandon et de corrosion pour [BMIM][Cl] (graphique de droite).**

Les résultats indiquent que les anions CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> et HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> entraînent à la fois un déplacement des potentiels suivant la nature de l'oxydant ( $E_{Fe^{3+}}$  courbe rouge), le complexant ( $E_{Cl^-}$  courbe verte et  $E_{Thi}$  courbe bleue) ainsi qu'une différence entre  $E_{ox}$  et  $E_{red}$  (cf. flèches  $E_{Fe^{3+}} - E_{Cl^-}$  et  $E_{Fe^{3+}} - E_{thi}$ ). Tout comme le milieu aqueux, le caractère basique ou acide du liquide ionique doit être à l'origine de ces variations. Au vu des résultats, il semble que le liquide ionique avec l'anion CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> présente un caractère basique plus marqué que le liquide ionique avec l'anion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Par ailleurs, il apparaît que, quelque soit le liquide ionique, le plus grand écart de potentiels intervient en présence de thiourée.

Les mêmes observations ont été faites en milieu aqueux où il a été trouvé que la stabilité des complexes d'or était moindre en milieu  $\text{Cl}^-$  qu'en milieu thiourée <sup>[59]</sup>.

Dans le cas de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ , la présence conjuguée de l'oxydant  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et des chlorures libres induit un potentiel de lixiviation qui correspond au potentiel de corrosion de l'or «  $E_{\text{corr}}$  » (cf. Figure 2.8 graphique de droite courbe rouge). Le potentiel auquel se réduit  $\text{Fe(III)}$  en  $\text{Fe(II)}$  sera ultérieurement estimé sur carbone vitreux. Néanmoins, on peut en première approximation, supposer que le potentiel de réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $E_{\text{Fe}^{3+}}$ ) est sensiblement égale à celui mesuré dans un liquide ionique  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ . Parallèlement, en absence d'oxydant le potentiel de l'or dans  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  est voisin de  $-0,5 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  ce qui signifie que la différence de potentiels  $E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Cl}^-} \approx 0,65 \text{ V}$ , tandis que dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$   $E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{thi}} \approx 0,66 \text{ V}$ . Bien que les différences de potentiels soient sensiblement les mêmes, on constate une large différence des taux de lixiviation de l'or (cf. Figure 2.7) en faveur du système  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]/\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Les mesures de potentiels ne peuvent expliquer les différences de taux de lixiviation, ce qui met l'accent sur la nécessité de s'intéresser aux aspects cinétiques.

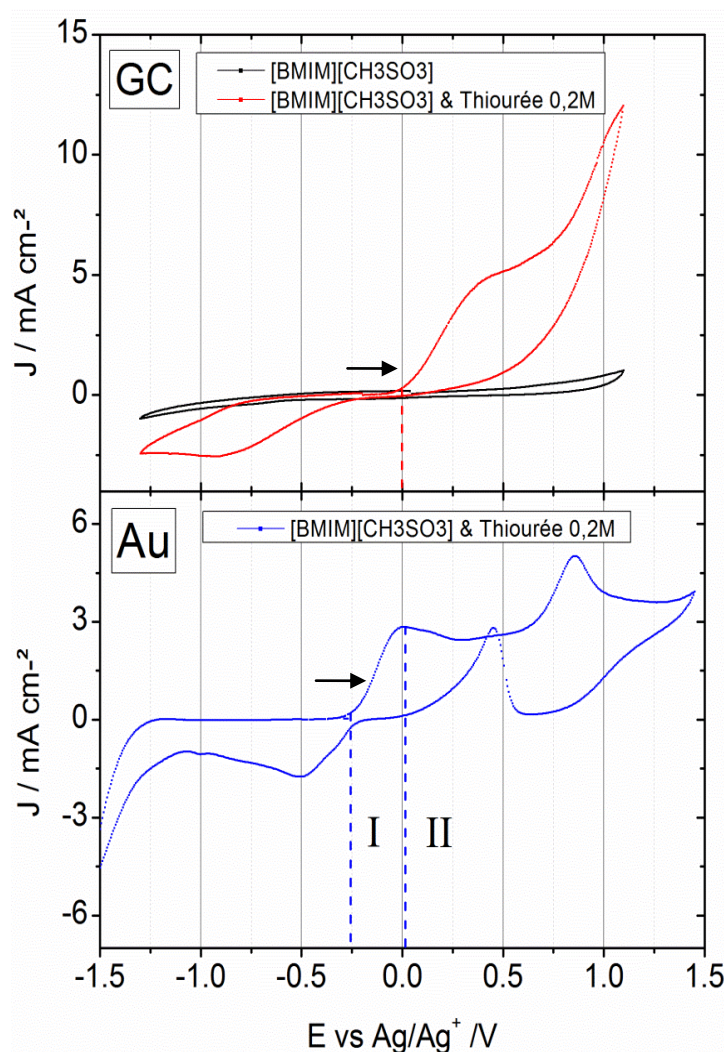
Ces mesures de potentiel mettent en évidence l'intérêt d'utiliser un liquide ionique de type  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ . A l'évidence, la forte concentration en ions chlorure permet de diminuer considérablement le potentiel auquel l'or sera lixivié. En l'absence de considérations cinétiques, le potentiel d'abandon «  $E_{\text{Cl}^-}$  » sur électrode d'or est de  $-0,23 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  contre  $-0,5 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  dans  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ , abaissant le potentiel de l'ordre de  $270 \text{ mV}$ . Bien que les espèces  $\text{Cl}^-$  constituent un véritable intérêt, on constate que la thiourée abaisse également le potentiel. Pour définir le système adéquat, la stabilité des composés et les considérations cinétiques doivent être comparés.

#### a - Thiourée

L'étude électrochimique de la thiourée (cf. Annexes p231 section 3.1 et p237 section 3.2.4) a été réalisée sur des électrodes de carbone vitreux et d'or immergées dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  avec  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de thiourée (cf. Figure 2.9). Les voltampérogrammes sur électrodes de carbone vitreux (GC) mettent en évidence le potentiel auquel on observe la dégradation de la thiourée en formamidine disulfide (FDS), soit au-dessus de  $0 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ .



Le voltamogramme indique une irréversibilité des pics d'oxydation et de réduction. En outre, on constate que les espèces oxydées sont réductibles à partir de -0,25 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .



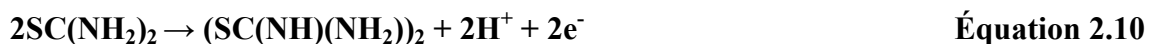
**Figure 2.9 : Courbes de voltampérométrie cycliques à 80°C sous air avec une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup> sur une électrode de carbone vitreux immergée dans [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] seul (courbe noire) et avec 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de thiourée (courbe rouge). Puis sur électrode d'or dans [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] et 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de thiourée (courbe bleue).**

Sur la Figure 2.9, le voltamogramme sur électrode d'or indique que la présence de thiourée induit un courant d'oxydation compris entre -0,25 et 0 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (cf. zone I), soit avant la dégradation de la thiourée en formamidine disulfide (FDS). Ce courant est attribué à la dissolution électrochimique de Au en Au(I). Au-dessus de 0 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (cf. zone II), on constate un épaulement et un pic d'oxydation qui peuvent tous deux être attribués à la dégradation de la thiourée en différents sous produits. En effet en milieu aqueux acide,

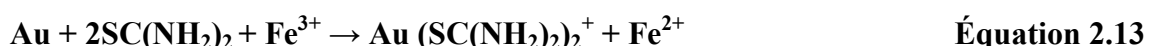


la thiourée peut être oxydée. Dans le cas de la lixiviation de l'or, le produit de l'oxydation de la thiourée dépend de l'oxydant utilisé (fort, modéré) et de la composition de la solution [7].

Pour les composés modérément oxydants (peroxyde d'hydrogène, ion ferrique et oxygène), le premier produit peut être la formamidine disulfide (FDS) et les produits finaux peuvent être l'urée voire le soufre, tels que [8] :



Notons que la réaction entre la thiourée et la formamidine disulfide est réversible en milieu aqueux. Dans le cas de la lixiviation avec le sulfate de fer comme oxydant, le processus peut être décrit par les réactions suivantes :

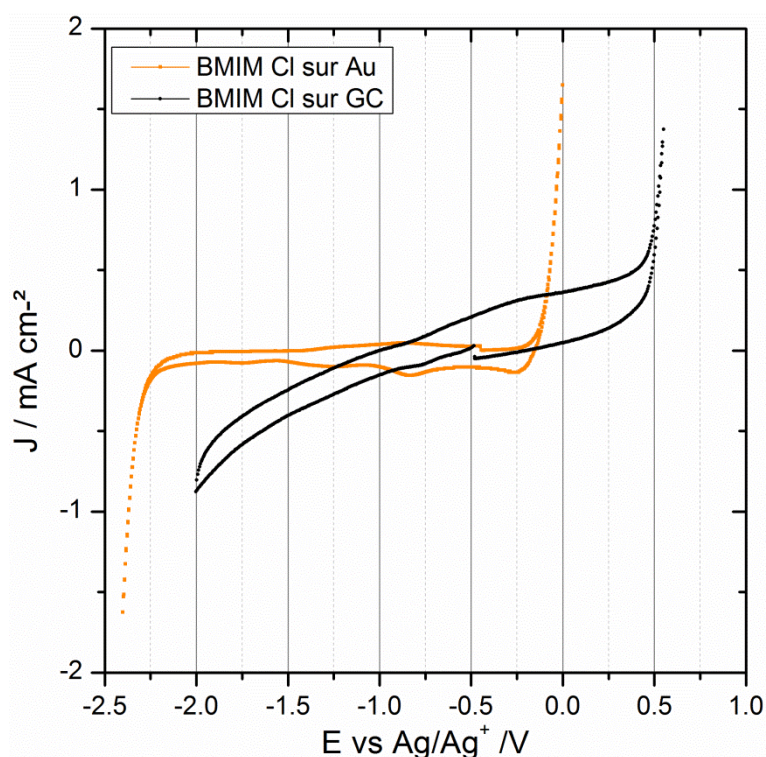


Comme mentionné ci-dessus, le couple thiourée/sulfate de fer entraîne la lixiviation de l'or, ainsi que l'oxydation de la thiourée par l'ion ferrique. L'oxydation de la thiourée par  $\text{Fe}^{3+}$  a pour conséquence d'augmenter la consommation en réactif et de diminuer la rentabilité du système. Ainsi, en milieu liquide ionique, si on souhaite s'affranchir d'une dégradation de la thiourée, la lixiviation de l'or doit avoir lieu à un potentiel inférieur à 0 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

En somme, tout comme en milieu aqueux, la thiourée est un excellent complexant de l'or avec une fenêtre de stabilité réduite (coté anodique). Ainsi, l'oxydation de l'or sans dégradation de la thiourée dans le liquide ionique  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ , est possible dans une fenêtre de 250 mV (cf. Figure 2.9 zone I). Compte-tenu des cinétiques de lixiviation de l'or, il est envisagé d'utiliser des oxydants plus puissants. Or, l'utilisation de ces oxydants aura pour conséquence d'augmenter i) la consommation en réactifs avec des sous produits pouvant conduire au soufre et ii) de diminuer la rentabilité du système. Ces deux aspects sont incompatibles avec les objectifs environnementaux et industriels du projet.

### b - Chlorures

Dans cette partie, nous souhaiterions évaluer la fenêtre de stabilité sur une électrode d'or. La Figure 2.10 montre deux voltamogrammes établis sur une électrode de carbone vitreux (courbe noire) et sur une électrode d'or (courbe orange) immergées dans le liquide ionique [BMIM][Cl]. On constate que, dans ces conditions de travail, les anions  $\text{Cl}^-$  du liquide ionique se dégradent au-dessus de 0,5 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  sur l'électrode de carbone vitreux tandis que, sur électrode d'or, un courant d'oxydation intervient dès -0,13 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .



**Figure 2.10 : Courbes de voltampérométrie cyclique à 80°C sous air avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  dans le liquide ionique [BMIM][Cl] sur une électrode de carbone vitreux (GC, courbe noire) et sur une électrode d'or (Au, courbe orange).**

Bien qu'à la seule lecture de ces résultats on ne puisse pas conclure sur la nature exacte de ce courant d'oxydation, il sera démontré par la suite qu'il correspond à l'oxydation de Au en  $\text{Au}^+$ . Le comportement électrochimique de l'or en présence de chlorures, a suscité des controverses et nécessite d'être traité en profondeur. Pour cette raison, il sera traité indépendamment dans le chapitre suivant (cf. Chapitre 3).

En définitive, lorsque l'on compare la stabilité anodique de la thiourée et des chlorures, on constate un gain de 0,5 V en faveur des espèces  $\text{Cl}^-$ . Compte-tenu du fait que la limite

anodique est plus étendue pour les chlorures, l'utilisation d'oxydants plus puissants peut être considérée pour améliorer la cinétique de lixiviation.

Par ailleurs, l'utilisation de liquide ionique chloré a l'avantage d'inclure l'espèce complexante en forte concentration sans coût additionnel additionnel.

### 2.4.3. Influence de l'oxydant

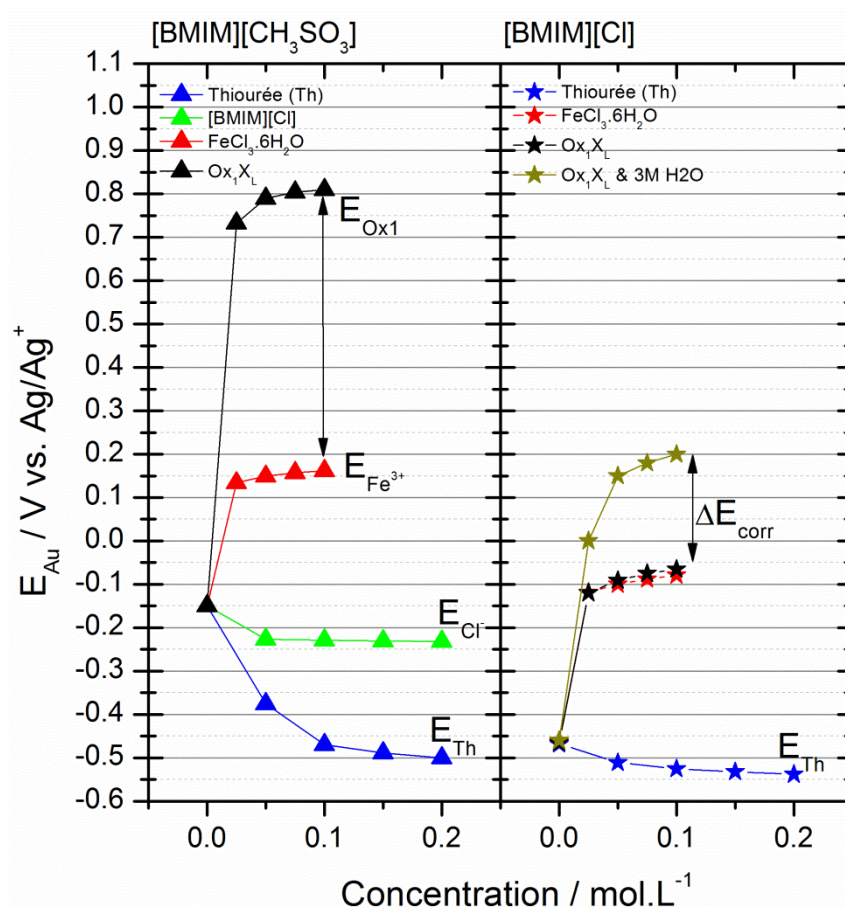
Comme il a été mentionné précédemment,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ox}_1\text{X}_\text{L}$  sont les deux seuls oxydants à présenter une solubilité satisfaisante vis-à-vis des différents liquides ioniques. Tandis que  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est soluble dans les trois liquides ioniques,  $\text{Ox}_1\text{X}_\text{L}$  est insoluble dans  $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ . Pour cette raison,  $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$  ne sera pas inclus dans la partie résultat.

La Figure 2.11 représente le potentiel d'abandon en absence d'oxydant et de corrosion avec un oxydant sur une électrode d'or dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  (graphique de gauche) et  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  (à droite). Cette mesure permet de comparer les différents systèmes lixivants en évaluant les potentiels d'abandon de l'or en milieu complexant et de corrosion dans le milieu lixiviant (cf. section 2.4.1. Considérations électrochimiques).

En premier lieu, on constate que dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ , le potentiel d'abandon de  $\text{Ox}_1\text{X}_\text{L}$  est de 0,81 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , soit une différence de 640 mV avec le potentiel de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ceci rend compte d'un pouvoir oxydant nettement supérieur par rapport à  $\text{Fe}^{3+}$ .

En second lieu, on constate que dans le liquide ionique  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ , l'introduction de  $\text{Ox}_1\text{X}_\text{L}$  (courbe noire) n'induit pas de variation vis-à-vis du potentiel de corrosion mesuré avec  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Seules des limitations d'ordre cinétique, réactionnelle ou de transport de matière peuvent expliquer que le potentiel de corrosion soit similaire à celui de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Toutefois, l'introduction de  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  d'eau (courbe marron) dans le LI provoque une augmentation de  $E_c$  de 250 mV et conduit à une augmentation du taux de lixiviation de l'or de 4,2 en milieu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à  $40 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  en présence de  $\text{Ox}_1$ , soit un taux de lixiviation près de 10 fois supérieur. Or, en milieu liquide ionique, il est bien connu que la présence d'eau induit une diminution de la viscosité qui provoquera alors une augmentation des propriétés de transport <sup>[60]</sup>. Bien qu'il soit nécessaire de poursuivre les investigations sur l'origine des limitations, l'évolution de  $E_c$  et du taux de lixiviation de l'or avec et sans eau

suggèrent une limitation par le transport de matière due à la forte viscosité du milieu. Ces aspects seront plus largement discutés dans les chapitres suivants.

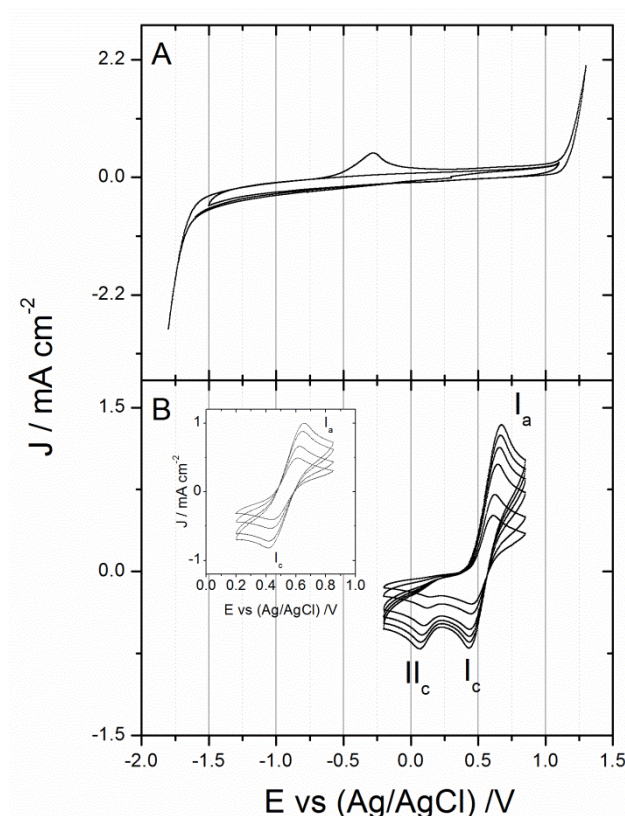


**Figure 2.11 : Mesures des potentiels sur une électrode d'or à 80°C sous air et suivant l'oxydant ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , courbe rouge ou  $Ox_1X_L$  courbe noire) et le complexant ([BMIM][Cl] courbe verte ou Thiourée courbe bleue) pour les liquides ioniques [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (graphique de gauche), et [BMIM][Cl] (graphique de droite).**

En premier lieu, il convient de définir le comportement électrochimique des deux oxydants de façon à établir leur potentiel d'oxydation et leur réversibilité en vue de leur régénération.

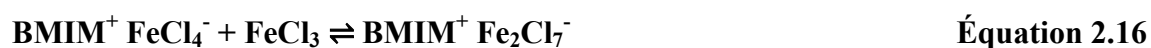
#### a - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

La Figure 2.12 représente le comportement électrochimique de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  à 80°C dans le liquide ionique [BMIM][Cl] sur une électrode de carbone vitreux. On constate que la fenêtre électrochimique du liquide ionique (cf. graphique A) est suffisamment large pour observer les pics d'oxydation et de réduction (cf. graphique B) correspondant à  $Fe(II)/Fe(III)$ .



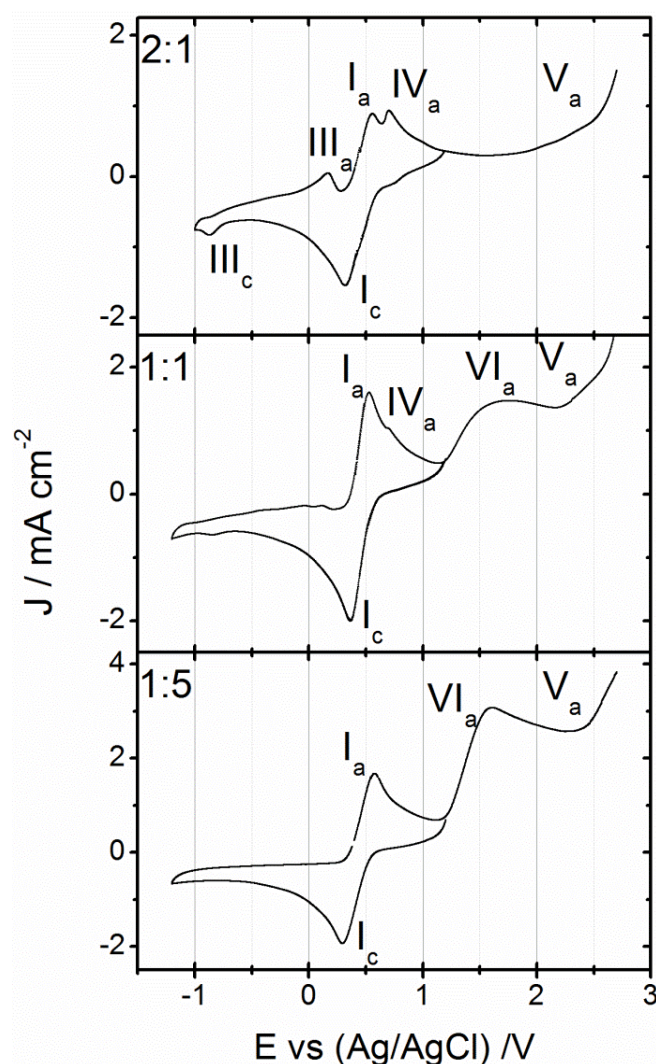
**Figure 2.12 : Courbes de voltampérométrie cycliques à 80°C sous argon sur une électrode de carbone vitreux immergée dans [BMIM][Cl]. A : avec une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>. B et l'encadré : 30 mM de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O à 50, 100, 200, 300, 400 et 500 mV.s<sup>-1</sup>.**

On constate que le balayage anodique fait apparaître un seul pic d'oxydation (I<sub>a</sub>), tandis que le balayage cathodique indique deux pics de réduction consécutifs (I<sub>c</sub> et II<sub>c</sub>). L'analyse du rapport des amplitudes de pic I<sub>a</sub>/I<sub>c</sub> (cf. encadré) et I<sub>a</sub>/II<sub>c</sub> sont tous deux dépendants de la racine carrée de la vitesse de balayage. La présence de deux pics de réduction peut être expliquée par l'existence de deux environnements chimiques différents dans FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O/[BMIM][Cl]. Nombre de travaux rapportent des complexes métalliques variables lors de la mise en solution de liquides ioniques halogénés et d'acides de Lewis. Ces aspects ont été particulièrement développés pour la synthèse de chloro-aluminates. La présence conjuguée du liquide ionique [BMIM][Cl] et de l'acide de Lewis FeCl<sub>3</sub> peut donner lieu à différents équilibres chimiques <sup>[61]</sup> suivant la proportion relative du liquide ionique et du sel métallique, tels que <sup>[62]</sup> :





Ces aspects sont mis en évidence sur la Figure 2.13 qui représente le comportement électrochimique dans le liquide ionique [BMIM][NTf<sub>2</sub>] pour différentes proportions de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O : [BMIM][Cl] (2:1, 1:1 et 1:5). Dans cette figure, on constate que l'ajout d'espèces Cl<sup>-</sup> provoque des variations qui résultent des différents équilibres chimiques en solution.



**Figure 2.13 : Courbes de voltampérométrie cycliques à 80°C sous argon sur une électrode de carbone vitreux immergée dans [BMIM][NTf<sub>2</sub>] et une proportion en [FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O]:[BMIM][Cl] de 2:1 (haut), 1:1 (milieu) et 1:5 (bas) pour une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>.**

En absence d'eau, la fenêtre de stabilité électrochimique de [BMIM][NTf<sub>2</sub>] est comprise entre -1,7 et 2,6 V vs. Ag/AgCl. La diminution de la proportion relative en sel métallique FeCl<sub>3</sub> au profit des anions Cl<sup>-</sup> induit i) l'apparition du pic VI<sub>a</sub> qui correspond à l'oxydation

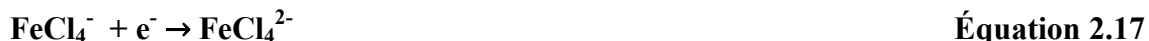
des  $\text{Cl}^-$  (cf. Figure 2.12A), ii) la disparition des pics  $\text{III}_c$  et  $\text{III}_a$  et iii) la disparition du pic  $\text{IV}_a$  au profit du courant de pics  $\text{I}_a$ .

Il a pu être observé que le pic d'oxydation  $\text{III}_a$  apparaît uniquement après la vague de réduction  $\text{III}_c$  et que la coulométrie  $Q_{\text{III}_a}/Q_{\text{III}_c} = 1$ . Parallèlement, les potentiels pour l'électrodéposition du fer et son oxydation en  $\text{Fe(II)}$  coïncident avec les potentiels des pics  $\text{III}_c$  et  $\text{III}_a$  <sup>[63]</sup>. Ainsi,  $\text{III}_c$  et  $\text{III}_a$  ont respectivement été attribués à la réduction de  $\text{Fe(II)}$  en  $\text{Fe(0)}$  et à l'oxydation de  $\text{Fe(0)}$  en  $\text{Fe(II)}$ . Cette conclusion concorde avec la disparition de ces pics lorsque la proportion en chlorures libres est supérieure à celle en sel métallique (cf. figure du milieu et du bas). En effet, un excès de chlorures libres en solution entraîne l'augmentation de la stabilité du complexe métallique <sup>[57, 63]</sup> qui ne permet pas de réduire le  $\text{Fe(II)}$  en  $\text{Fe(0)}$  dans la fenêtre de stabilité électrochimique du liquide ionique. Enfin, il a été observé que les pics  $\text{I}_a$  et  $\text{IV}_a$  sont uniquement apparus à la suite de la vague  $\text{I}_c$  correspondant à la réduction de  $\text{Fe(III)}$  en  $\text{Fe(II)}$ . Ainsi  $\text{I}_a$  et  $\text{IV}_a$  représentent l'oxydation de  $\text{Fe(II)}$  en  $\text{Fe(III)}$ .

La figure relative à la proportion 2:1 (graphique supérieur) symbolise parfaitement les équilibres chimiques définis précédemment entre les espèces  $\text{Cl}^-$  et le sel métallique  $\text{FeCl}_3$ . En effet, bien que des anions  $\text{Cl}^-$  aient été introduits en solution, la fenêtre anodique du liquide ionique reste inchangée et atteste de l'association entre  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{Cl}^-$ . Tandis que lorsque les anions  $\text{Cl}^-$  sont en excès, on observe leur oxydation à partir de 1,2 V vs.  $\text{Ag/AgCl}$  (pic  $\text{VI}_a$ ). Les mêmes observations ont été rapportées en milieu chloro-aluminates <sup>[63]</sup>. Les propriétés de solvation des métaux de transition ont été largement étudiées dans les liquides ioniques de type chloro-aluminates. Les résultats obtenus suggèrent une propension à des anions chloro-complexes tétraédriques ( $\text{MCl}_4^{n-4}$ ) pour le cobalt(II), le nickel(II), le fer(III) et le fer(II) <sup>[64-66]</sup>. Ceci n'élimine toutefois pas la présence d'autres complexes, mais en quantité moindre.

Dans les différents liquides ioniques chlorés, les espèces  $\text{Fe(III)}$  sont considérées pour être des anions  $\text{FeCl}_4^-$  (cf. équation 2.15) <sup>[63, 66, 67]</sup>. Katayama et al. <sup>[57]</sup> rapportent la présence d'anions  $\text{FeCl}_4^-$  dans un milieu  $[\text{EMIM}][\text{Cl}]/[\text{FeCl}_3]$  (pour  $x_{\text{FeCl}_3} = 0,33$  et 0,5) et les mêmes résultats ont été obtenus dans les électrolytes à base de chloro-aluminates <sup>[68, 69]</sup>.

La réduction de ces espèces (pic I<sub>c</sub>) a été définie par Katayama et al. <sup>[57]</sup> par les équations suivantes :



À la différence du voltampérogramme en Figure 2.13 (2:1), Katayama et al. <sup>[57]</sup> observent uniquement un pic d'oxydation qu'ils attribuent préférentiellement à l'équation 2.17.

Dans le cas présent, la présence de deux pics d'oxydation (I<sub>a</sub> et IV<sub>a</sub>) de Fe(II) en Fe(III) suggère la présence conjuguée de FeCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> et FeCl<sub>3</sub><sup>-</sup>. Pour une concentration équimolaire de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O et [BMIM][Cl], on constate un important courant relatif à l'oxydation des chlorures. Ainsi, on peut, comme Katayama et al. <sup>[57]</sup>, attribuer le pic I<sub>a</sub> à l'équation 2.18 pour laquelle il y a libération des chlorures. L'étude des composés n'ayant pas été réalisée, il ne peut pas être confirmé que ce sont bien les complexes présents en solution, mais il apparaît que les équilibres chimiques seront conditionnés par la concentration relative en sel métallique et en espèces chlorures.

Ainsi, en Figure 2.12B, il n'est pas surprenant d'observer deux pics de réduction pour le Fer(III). Comme souligné précédemment, il est rapporté que FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> est en large excès ; toutefois, la présence d'espèces comme FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> a été suggérée en liquide ionique chloro-aluminate basique <sup>[66]</sup>. D'ailleurs, en milieu chloro-aluminate basique inorganique (FeCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub>/KCl à 300°C), il a trouvé que FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> et FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> étaient présents pour de forte concentration en chlorure <sup>[70]</sup>. On peut donc supposer un comportement similaire dans notre système. En outre, les conditions opératoires peuvent changer la proportion et la nature des complexes et expliquer la présence de deux pics de réduction. A titre d'exemple, l'argent(I) a été trouvé sous la forme AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup> et AgCl<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Ces complexes prédominent dans [AlCl<sub>3</sub>]/[BPy][Cl] (cation : butyl-pyridinium) et [AlCl<sub>3</sub>]/[EMIM][Cl] à 40°C, tandis que AgCl<sub>3</sub><sup>2-</sup> prédomine à plus haute température <sup>[71]</sup>.

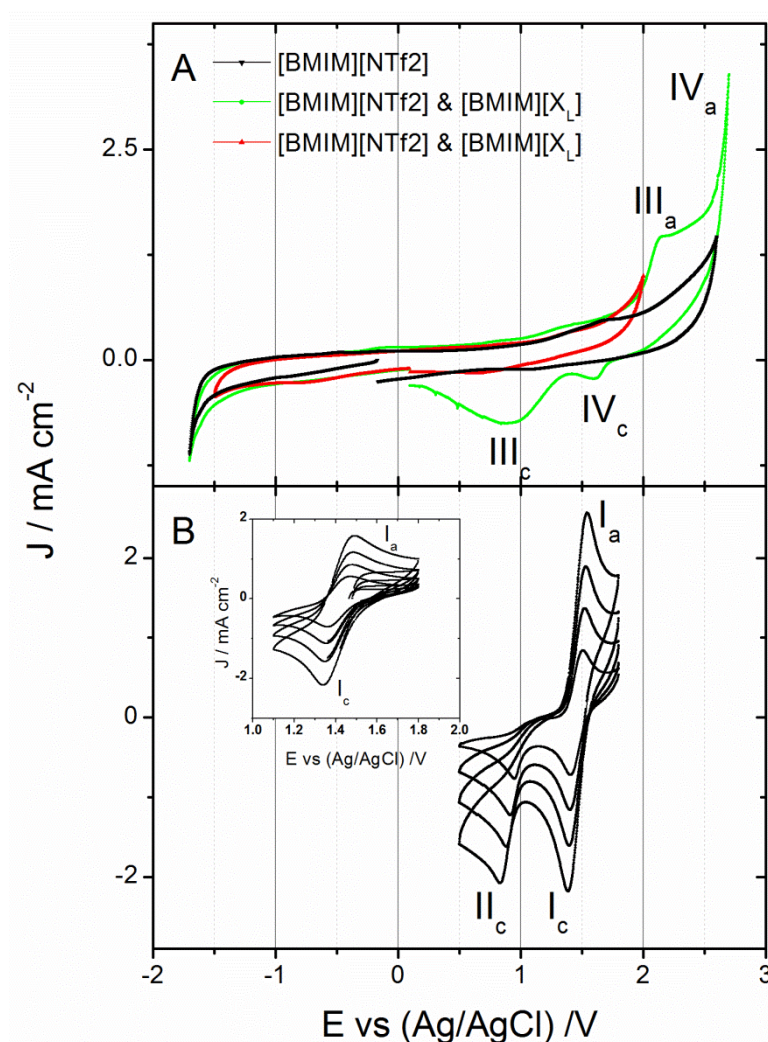
En conclusion, ces observations mettent d'une part l'accent sur le fait que la solvation est affectée suivant la nature et l'état d'oxydation du métal ainsi que par les conditions opératoires. D'autre part, l'accent est mis sur la complexité et la diversité des complexes qui peuvent être formés suivant le système considéré. Ainsi, bien que la nature des complexes n'ait pas été étudiée, il est légitime d'attribuer les deux pics de réduction (I<sub>c</sub> et II<sub>c</sub> de la figure 2.12B) à la présence de deux chloro-complexes du fer(III).



b -  $\text{Ox}_1\text{X}_\text{L}$ 

La Figure 2.14 représente le comportement électrochimique de  $\text{Ox}_1$  sur une électrode de carbone vitreux immergée à 80°C dans le liquide ionique  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ .

Le choix du liquide ionique a été conditionné par le caractère hautement oxydant du composé qui ne peut pas être étudié dans  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ . En effet, sur une électrode de carbone vitreux l'oxydation de  $\text{Cl}^-$  a lieu à 1,2 V vs. Ag/AgCl, tandis que les pics de courant du composé apparaissent entre 0,5 et 2 V vs. Ag/AgCl (Figure 2.14A). Ainsi, l'anion  $\text{NTf}_2^-$  dispose d'une limite anodique plus adaptée pour l'étude du comportement électrochimique de ce composé (2,6 V vs. Ag/AgCl cf. figure A courbe noire, pic IV<sub>a</sub>).



**Figure 2.14 :** Courbes de voltampérométrie cycliques à 80°C sous argon sur une électrode de carbone vitreux immergée dans  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ . A : en absence (courbe noire) et présence de 30 mM de  $[\text{BMIM}][\text{X}_\text{L}]$  (courbes verte et rouge) avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . B et l'encadré : 30 mM de  $\text{Ox}_1\text{X}_\text{L}$  à 20, 50, 100 et  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Dans cette étude, nous avons préalablement déterminé le potentiel auquel les ligands de l'oxydant sont susceptibles de se décomposer. Pour cela, ils ont été introduits sous la forme d'un liquide ionique [BMIM][X<sub>L</sub>] (Avec X<sub>L</sub>, le ligand de Ox<sub>1</sub>). La Figure 2.14A montre que leur décomposition intervient lorsque le potentiel de l'électrode excède 2 V vs. Ag/AgCl (pic III<sub>a</sub>). Ainsi, dans la plage de potentiels compris entre -1,5 et 1,8 V vs. Ag/AgCl, le liquide ionique et les ligands sont inactifs et ne peuvent être à l'origine des différents pics observés sur la Figure 2.14A.

En second lieu et comme avec Fe(III), on constate que l'introduction de cet oxydant (cf. Figure 2.14B) génère un seul pic d'oxydation (I<sub>a</sub>), tandis que le balayage cathodique indique deux pics de réduction. Parallèlement, et bien que la courbe n'est pas été introduite dans cette figure, l'introduction de l'oxydant n'a pas induit de pic d'oxydation entre les pics I<sub>a</sub> et IV<sub>a</sub>. Ceci confirme que les ligands restent liés à l'oxydant, quelque soit l'état d'oxydation et la nature du composé.

Comme avec Fe(III), la présence des deux pics cathodiques peut être expliquée par l'existence de deux environnements chimiques différents dans [BMIM][NTf<sub>2</sub>]. En effet, la réduction des ligands ou des cations du LI est impossible dans cette zone de potentiels.

Enfin, on constate avec intérêt que ce composé possède i) un fort potentiel d'oxydation (1,46 V vs. Ag/AgCl) qui coïncide avec la mesure du potentiel d'abandon dans [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (cf. Figure 2.11) et que ii) les voltampérogrammes indiquent un comportement « quasi-réversible » pour les pics I<sub>a</sub>/I<sub>c</sub> (cf. encadré). Bien qu'un fort potentiel d'oxydation soit requis pour favoriser la vitesse de lixiviation, le potentiel de réduction de l'oxydant est supérieur à la limite anodique de [BMIM][Cl], ne permettant pas d'effectuer la régénération électrochimique du composé sans entraîner la dégradation des anions du liquide ionique.

La dégradation du LI constitue un élément rédhibitoire ; nous verrons toutefois que cette problématique peut être surmontée par l'utilisation d'électrode spécifique et compatible avec une approche industrielle.

### 3. Conclusion

La synthèse bibliographique qui traite de la lixiviation de l'or en milieux aqueux et liquides ioniques a permis d'identifier un certain nombre de composés et de liquides ioniques susceptibles de répondre aux exigences du projet.

La partie résultat indique que la stabilité électrochimique et thermique de la grande majorité des liquides ioniques satisfait aux conditions du processus hydrométallurgique.

Par ailleurs ce travail a montré que la capacité de solubilisation des liquides ioniques était extrêmement restrictive vis-à-vis de bon nombre de composés (sels métalliques,...).

L'étude électrochimique des complexants a par ailleurs montré que les conditions de lixiviation devaient être contrôlées pour éviter leurs dégradations. En effet, la thiourée a présenté une étroite zone de potentiels dans laquelle l'or peut être mis en solution sans dégradation. Ces observations nous ont conduit à considérer plus spécifiquement les anions  $\text{Cl}^-$  qui présentent à la fois l'avantage de posséder une importante limite de stabilité anodique comparativement à l'utilisation de  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]/[\text{Th}]$  et d'être commercialement disponibles en tant que liquides ioniques. Ces derniers ont été associés à deux types d'oxydants. L'association de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  avec  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Ox}_1\text{X}_\text{L}$  permet d'obtenir des taux de lixiviation de 4,2 et  $40 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{Au}}$ . En comparaison, l'eau régale a un taux de lixiviation voisin de  $28 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{Au}}$ . L'écart du taux de lixiviation de l'or suivant l'utilisation de  $\text{Fe(III)}$  ou  $\text{Ox}_1$  s'explique par la différence de leurs potentiels d'oxydation qui est nettement supérieur pour  $\text{Ox}_1\text{X}_\text{L}$ . En effet, le potentiel d'oxydation de  $\text{Fe(III)}$  est de 0,5 V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , tandis qu'il est de 1,46 V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  pour  $\text{Ox}_1$ . Toutefois, pour favoriser la lixiviation avec  $\text{Ox}_1$ , il a été nécessaire d'ajouter de l'eau, sans quoi le taux de lixiviation était seulement de  $4 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{Au}}$ . Bien que ces aspects n'aient pas été étudiés dans ce chapitre, il est suggéré que l'eau ait permis d'améliorer les conditions de transport de matière en abaissant la viscosité du liquide ionique.

Enfin, les deux oxydants ont montré un comportement d'oxydoréduction quasi-réversible et présentent ainsi la possibilité d'être régénérés lors d'une électrolyse.

Comme souligné par de nombreux groupes de recherche, la nature des espèces oxydantes a varié de façon importante suivant le liquide ionique et les proportions en sel métallique.

Bien que la nature des composés n'ait pas été déterminée dans ce travail, il a pu être constaté que l'association de [BMIM][Cl] avec Fe(III) ou  $Ox_1$  présentaient deux espèces avec des environnements chimiques différents lorsqu'ils sont associés au liquide ionique.

Bien qu'au vue des différents résultats collectés dans ce chapitre nous sommes en mesure d'identifier un milieu susceptible de satisfaire aux conditions de lixiviation de l'or, certains aspects devront néanmoins être considérés. La présence de  $H_2O$  doit induire une diminution de la fenêtre électrochimique qui doit être quantifiée. Parallèlement, le potentiel de réduction d' $Ox_1$  dépasse la limite anodique du liquide ionique [BMIM][Cl], induisant ainsi sa dégradation. Il est donc impératif de rechercher une électrode permettant de repousser la limite anodique du liquide ionique.

Avant d'aborder ces contraintes, nous nous intéresserons dans le chapitre suivant, au comportement électrochimique de l'or en milieu chloré. L'objectif est de déterminer les réactions anodiques et cathodiques et de définir le potentiel de dépôt de l'or. De plus, nous souhaitons évaluer la sélectivité de la lixiviation vis-à-vis d'autres métaux précieux et non précieux, constitutifs des déchets électroniques.

## 4. Références bibliographiques

- [1] T. Groenewald, *Hydrometallurgy* 1976, 1, 277-290.
- [2] J. S. Li and J. D. Miller, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2006, 27, 177-214.
- [3] G. Senanayake, *Minerals Engineering* 2004, 17, 785-801.
- [4] C. K. Chen, T. N. Lung and C. C. Wan, *Hydrometallurgy* 1980, 5, 207-212.
- [5] A. S. Kulenov, A. I. Andreev, G. L. Panikov, A. M. Kopanov, V. I. Belevantsev and V. A. Fedorov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 1983, 28, 2418-2420.
- [6] S. Örgül and Ü. Atalay, *Hydrometallurgy* 2002, 67, 71-77.
- [7] P. W. Preisler, L. Berger and E. S. Hill, *Journal of the American Chemical Society* 1947, 69, 326-329.
- [8] P. C. Gupta, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1963, 196, 412-431.
- [9] R. G. Schulze, *Journal of Metals* 1984, 36, 62-65.

- [10] G. Deschenes and E. Ghali, *Hydrometallurgy* 1988, 20, 179-202.
- [11] L. Tremblay, G. Deschenes, E. Ghali, J. McMullen and M. Lanouette, *International Journal of Mineral Processing* 1996, 48, 225-244.
- [12] H. Celik, *Minerals & Metallurgical Processing* 2004, 21, 144-148.
- [13] J. Li and J. D. Miller, *Hydrometallurgy* 2002, 63, 215-223.
- [14] S. Krzewska and H. Podsiadly, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* 1980, 42, 83-85.
- [15] Z. Fang and M. Muhammed, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 1992, 11, 39 - 60.
- [16] X. H. Xu and C. L. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society* 1992, 139, 1295-1300.
- [17] F. Endres and C. Schrodtr, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2000, 2, 5517-5520.
- [18] N. Borisenko, S. Z. El Abedin and F. Endres, *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 6250-6256.
- [19] W. Dobbs, J. M. Suisse, L. Douce and R. Welter, *Angewandte Chemie-International Edition* 2006, 45, 4179-4182.
- [20] J. A. Whitehead, G. A. Lawrance and A. McCluskey, *Green Chemistry* 2004, 6, 313-315.
- [21] J. A. Whitehead, J. Zhang, N. Pereira, A. McCluskey and G. A. Lawrance, *Hydrometallurgy* 2007, 88, 109-120.
- [22] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, *Inorganic Chemistry* 1982, 21, 1263-1264.
- [23] R. J. Gale, B. Gilbert and R. A. Osteryoung, *Inorganic Chemistry* 1978, 17, 2728-2729.
- [24] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. Delong and D. Haworth, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1994, 299-300.
- [25] J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1999, 2133-2139.
- [26] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 1168-1178.
- [27] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis and R. D. Rogers, *Chemical Communications* 2001, 135-136.
- [28] J. H. Davis and P. A. Fox, *Chemical Communications* 2003, 1209-1212.
- [29] J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers and P. Wasserscheid in *Synthesis and Purification of Ionic Liquids, Vol.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, pp. 7-40.
- [30] C. A. Nkuku and R. J. LeSuer, *Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111, 13271-13277.

- [31] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, *Chemical Communications* 2003, 70-71.
- [32] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies and R. K. Rasheed, *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 9142-9147.
- [33] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and P. Shikotra, *Inorganic Chemistry* 2005, 44, 6497-6499.
- [34] T. Welton, *Chemical Reviews* 1999, 99, 2071-2083.
- [35] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie and S. U. Obi, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2006, 51, 1280-1282.
- [36] P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, B. Kirchner and K. Binnemans, *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 20978-20992.
- [37] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Green Chemistry* 2003, 5, 361-363.
- [38] P. Hapiot and C. Lagrost, *Chemical Reviews* 2008, 108, 2238-2264.
- [39] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chemistry* 2001, 3, 156-164.
- [40] J. Pernak, I. Goc and I. Mirska, *Green Chemistry* 2004, 6, 323-329.
- [41] M. J. Earle, P. B. McCormac and K. R. Seddon, *Green Chemistry* 1999, 1, 23-25.
- [42] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding and G. B. Deacon, *Green Chemistry* 2002, 4, 444-448.
- [43] M. J. Deng, P. Y. Chen, T. I. Leong, I. W. Sun, J. K. Chang and W. T. Tsai, *Electrochemistry Communications* 2008, 10, 213-216.
- [44] T. Welton, *Angewandte Chemie International Edition* 2008, 47, 4468-4468.
- [45] K. G. Furton and R. Morales, *Analytica Chimica Acta* 1991, 246, 171-179.
- [46] P. H. Shetty, P. J. Youngberg, B. R. Kersten and C. F. Poole, *Journal of Chromatography* 1987, 411, 61-79.
- [47] J. D. Vaugh, A. Mughrabi and E. C. Wu, *Journal of Organic Chemistry* 1970, 35, 1141.
- [48] N. Giroud in *Electrolytes liquides ioniques pour accumulateurs lithium-ion, Vol. Thèse* Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2008, p. 272.
- [49] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre and R. G. Compton, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2008, 53, 2884-2891.
- [50] E. I. Rogers, B. Sljukic, C. Hardacre and R. G. Compton, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2009, 54, 2049-2053.
- [51] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochimica Acta* 2000, 357, 97-102.

- [52] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. Aki and J. F. Brennecke, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2004, *49*, 954-964.
- [53] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Abu Bin Hasan Susan and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2004, *108*, 16593-16600.
- [54] BKM Chan, N Chang and M. Grimmer, *Australian Journal of Chemistry* 1977, *30*, 2005-2003.
- [55] V. Kamavaram and R. G. Reddy, *International Journal of Thermal Sciences* 2008, *47*, 773-777.
- [56] S. A. Bolkan and J. T. Yoke, *Inorganic Chemistry* 1986, *25*, 3587-3590.
- [57] Y. Katayama, I. Konishiike, T. Miura and T. Kishi, *Journal of Power Sources* 2002, *109*, 327-332.
- [58] K.-S. Kim, B.-K. Shin and H. Lee, *Korean Journal of Chemical Engineering* 2004, *21*, 1010-1014.
- [59] M. J. Nicol, *Gold Bulletin* 1980, *13*, 46-55.
- [60] U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *New Journal of Chemistry* 2000, *24*, 1009-1015.
- [61] T. Beyersdorff, T. J. S. Schubert, U. Welz-Biermann, W. Pitner, A. P. Abbott, K. J. McKenzie and K. S. Ryder, *Synthesis of Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 15-46.
- [62] M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson and R. G. Freeman, *Inorganic Chemistry* 2001, *40*, 2298-2304.
- [63] S. Pye, J. Winnick and P. A. Kohl, *Journal of the Electrochemical Society* 1997, *144*, 1933-1938.
- [64] R. J. Gale, B. Gilbert and R. A. Osteryoung, *Inorganic Chemistry* 1979, *18*, 2723-2725.
- [65] C. L. Hussey and T. M. Laher, *Inorganic Chemistry* 1981, *20*, 4201-4206.
- [66] T. M. Laher and C. L. Hussey, *Inorganic Chemistry* 1982, *21*, 4079-4083.
- [67] C. Nanjundiah, K. Shimizu and R. A. Osteryoung, *Journal of the Electrochemical Society* 1982, *129*, 2474-2480.
- [68] M. Lipsztajn and R. A. Osteryoung, *Inorganic Chemistry* 1985, *24*, 716-719.
- [69] F.-M. Lin and C. L. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society* 1993, *140*, 3093-3096.
- [70] H. A. Andreasen and N. J. Bjerrum, *Inorganic Chemistry* 1978, *17*, 3605-3609.
- [71] T. M. Laher and C. L. Hussey, *Inorganic Chemistry* 1983, *22*, 3247-3251.

# **Chapitre 3: Étude électrochimique des métaux de transition vis-à-vis des différents constituants de la solution lixivante**

Ce chapitre se divise en quatre parties distinctes qui visent à analyser le comportement électrochimique des métaux et les limitations de la solution de lixiviation. L'agencement des sections a été défini suivant l'intérêt stratégique des métaux.

Pour cette raison, nous évoquerons largement la chimie de l'or qui présente le plus grand intérêt économique dans les déchets électroniques. Les métaux à forte valeur ajoutée comme l'argent, le palladium et le platine feront l'objet d'une seconde partie. Des métaux moins nobles, mais constituant les déchets électroniques tels que le cuivre, le cobalt et le nickel seront traités dans une troisième partie.

La dernière partie sera consacrée aux effets de l'influence de l'eau et des chlorures vis-à-vis des phénomènes de passivation. Enfin, de façon à faciliter la discussion, chaque partie sera précédée d'une synthèse bibliographique spécifique au domaine d'étude.



## 1. Comportement électrochimique de l'or en présence de chlorures

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la lixiviation de l'or était efficace en milieu liquide ionique avec des chlorures. En milieu aqueux, les espèces chlorures sont connues pour détruire les films passivants et initier la corrosion des métaux. D'ailleurs, l'eau régale est un exemple où l'association d'un puissant oxydant (acide nitrique) et d'une forte concentration de ligand chlorures et nitrates permet la lixiviation de l'or et d'autres métaux nobles. Toutefois, ces solutions aqueuses entraînent des dégagements gazeux néfastes pour l'environnement (dégagement de  $\text{NO}_x$ ,...). Dans le cas présent, nous envisageons l'utilisation d'une solution lixivante qui ne présente pas de risques environnementaux et qui est viable économiquement. Il est donc nécessaire d'identifier les différentes réactions qui peuvent avoir lieu (oxydation des chlorures, dismutation, état d'oxydation des ions en solution,...). Or, les travaux qui ont été menés en milieu liquide ionique ont suscité des controverses qui doivent être clarifiées.

Enfin, le procédé hydrométallurgique doit permettre la récupération des ions sous la forme d'un métal pur. Ainsi, nous chercherons à identifier le mécanisme et le potentiel auquel l'or peut être récupéré par un dépôt électrochimique.

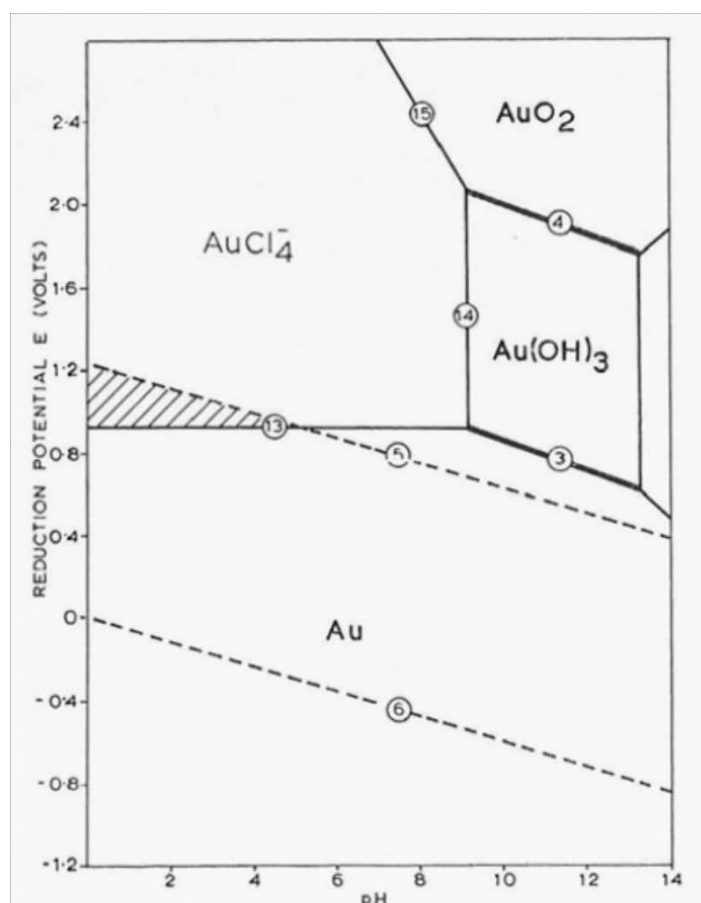
### 1.1. Aspects bibliographiques

#### 1.1.1. Milieu aqueux

Comme il a été souligné dans les chapitres précédents, nombre de complexes ont été considérés pour la mise en solution ou l'électroréduction de l'or. Parmi ces espèces, on retrouve notamment les halogénures et plus spécifiquement les chlorures. Lorsque l'on s'intéresse au diagramme de Pourbaix de l'or en milieu complexant avec des chlorures (cf. Figure 3.1), on observe un domaine (zone hachurée) où les espèces  $\text{AuCl}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  coexistent. Ce domaine est étroit et correspond à la mise en solution de l'or métallique. Au-delà de ce domaine, il y a dégradation de l'électrolyte.

Nombre d'études ont été réalisées sur l'oxydation de l'or en présence d'ions chlorures en milieu acide. Elles ont conclu que pour des potentiels inférieurs à 1,2 V vs. ENH, la dissolution électrochimique de l'or donnait lieu à des ions Au(I) et Au(III) <sup>[1, 2]</sup>. Par ailleurs, ces études suggèrent que Au(I) est un intermédiaire réactionnel à l'oxydation en Au(III) et que la formation de Au(I) prédomine à faible densité de courant et à haute concentration de chlorures. Alors que, à plus haut potentiel, dans une gamme comprise entre 1,2 V et 1,4 V vs. ENH, le courant de dissolution serait contrôlé par la diffusion des ions chlorures à la surface de l'électrode d'or. Arvia et al. <sup>[3]</sup> ont trouvé que le taux de lixiviation d'or avait une dépendance au premier ordre avec la concentration en chlorures. Ceci s'avère être un aspect intéressant en vue de l'utilisation d'un milieu hautement concentré en ions  $\text{Cl}^-$ .

Enfin, au voisinage de 1,5 V vs. ENH, il y a passivation de l'électrode d'or due à la formation d'une couche d'oxyde. En milieu chlorure, cette couche de passivation peut toutefois être dissoute sous la forme de Au(III) <sup>[4]</sup>.



**Figure 3.1 : Diagramme de Pourbaix pour le système Au-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup> à 25°C avec [Au(III)] = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> et [Cl<sup>-</sup>] = 2 mol.L<sup>-1</sup> <sup>[5]</sup>.**

### 1.1.2. Milieux liquides ioniques

La toute première étude sur le comportement électrochimique de l'or en milieu liquide ionique avec des chlorures a été réalisée par Xu et Hussey <sup>[6]</sup> dans le liquide ionique  $[\text{AlCl}_3][\text{MEIM}][\text{Cl}]$ . Ils ont étudié, par voltampérométrie cyclique (CV), le dépôt électrochimique d'or sur carbone vitreux et ont observé deux vagues de réduction pour le dépôt métallique. Les mêmes observations ont été faites dans  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  <sup>[7]</sup> et  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  <sup>[8]</sup> (électrode GC). Bien que les différents groupes de recherche s'accordent sur un processus de réduction des ions auriques en deux étapes, le comportement anodique de l'or métallique en présence de chlorures a donné lieu à plusieurs interprétations. Villagrà et al. <sup>[9]</sup> et Aldous et al. <sup>[8]</sup> ont été les premiers à discuter des deux pics d'oxydation anodique. Ils ont attribué le premier pic à l'oxydation des ions chlorures en  $\text{Cl}_3^-$  et le second à l'oxydation de  $\text{Cl}_3^-$  en  $\text{Cl}_2$ . Toutefois, ils n'éliminent pas la possibilité que les espèces électrogénérées puissent être à l'origine d'une lixiviation de l'or par les oxydants  $\text{Cl}_3^-$  et  $\text{Cl}_2$ . Ils proposent que, dans une première étape, les chlorures permettent la formation de  $\text{AuCl}_{\text{surface}}$ , puis dans une seconde étape, que ce composé superficiel puisse être oxydé et complexé par les anions  $[\text{NTf}_2]^-$  constitutifs du liquide ionique <sup>[8]</sup>.

Par la suite et au moyen d'une microbalance à quartz, Oyama et al. <sup>[10]</sup> proposent que le premier pic corresponde à la dissolution électrochimique de Au en Au(I). La même interprétation a été initialement proposée par Xu et Hussey <sup>[6]</sup>.

Dernièrement, Oyama et al. <sup>[7, 11]</sup> ont proposé que le second pic corresponde à une compétition entre l'oxydation de Au(I) en Au(III) et l'oxydation des ions  $\text{Cl}^-$ . Enfin, ils soulignent que la présence des espèces  $[\text{AuCl}_2]^-$  provoque une réaction de dismutation en Au(0) et Au(III).

On notera que, suivant les systèmes, le comportement anodique a donné lieu à diverses interprétations pour la mise en solution d'or. En effet, soit la mise en solution provient de l'affinité des espèces  $\text{Cl}^-$ , soit de la dégradation des  $\text{Cl}^-$  en  $\text{Cl}_3^-$  et/ou  $\text{Cl}_2$ . On comprend ici toute l'importance de définir les mécanismes à l'origine de la lixiviation. En effet, dans le cas précis où il y a dégradation des anions  $\text{Cl}^-$ , l'utilisation d'un liquide ionique à base de chlorures serait à proscrire pour une utilisation à échelle industrielle car elle limiterait la durée de vie de l'électrolyte.

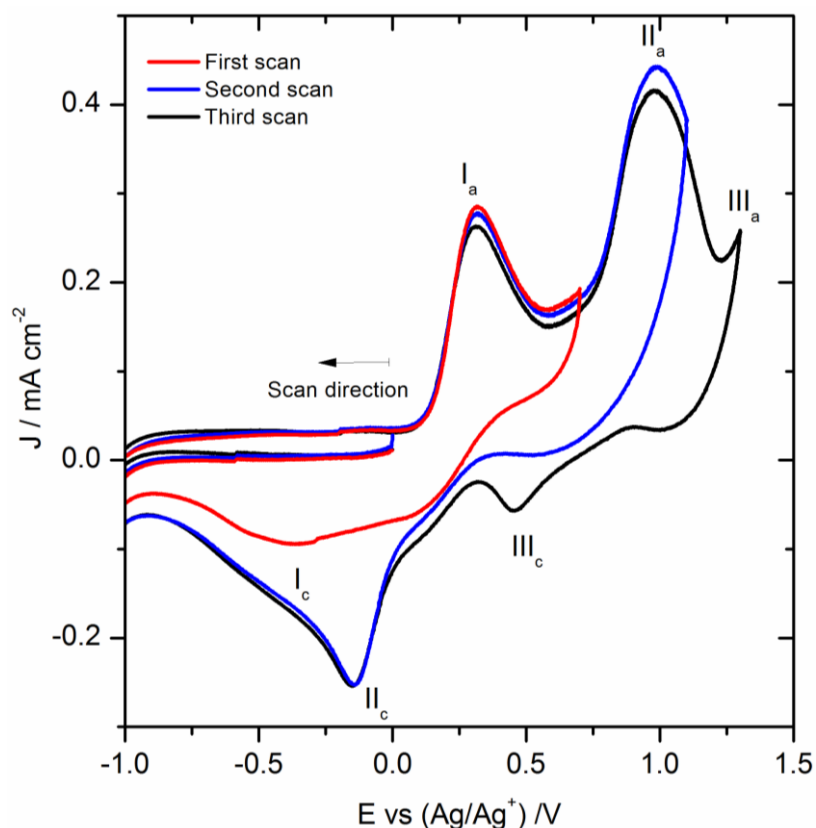
Enfin, le comportement de l'eau en milieu liquide ionique est un aspect non moins important qui doit être étudié. À ce jour, un travail a été entrepris <sup>[8]</sup> en ce qui concerne l'effet de l'eau dans [EMIM][Cl]/[EMIM][NTf<sub>2</sub>] (sur Au, GC et Pt). Aldous et al. <sup>[8]</sup> observent que l'introduction d'eau se matérialise par une augmentation de l'ensemble des pics. Cette augmentation est expliquée par l'accroissement de la conductivité et par la diminution de la viscosité <sup>[12]</sup>. Parallèlement, ils observent que l'introduction d'eau crée une augmentation de la réversibilité de Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> (sur Au et Pt). Ils proposent que ce phénomène soit lié à la formation d'une fine couche de passivation créée par l'adsorption de molécules d'eau. Cette couche empêcherait les ions Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> de réagir avec la surface, provoquant ainsi une augmentation de la réversibilité du pic lié à Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>. Cette hypothèse est confortée par l'absence d'évolution des pics en présence d'eau sur une électrode de carbone graphite. En conséquence, l'eau pourrait réduire la dissolution de l'or en bloquant la réaction des espèces Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> avec la surface.

## 1.2. Résultats et discussion en milieu liquide ionique

Le comportement anodique et cathodique de l'or sera étudié en milieu [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]. Cette étude doit permettre de définir les étapes et les potentiels d'un dépôt d'or sur une électrode de carbone vitreux (cf. Annexes p231 section 3.1 et p237 section 3.2.4). Par ailleurs, nous chercherons à définir les étapes qui mènent à la lixiviation de l'or. Enfin, une large partie sera consacrée aux effets de l'eau sur une surface d'or. Nous nous intéresserons également aux effets conjugués de l'eau et des ions chlorures.

### 1.2.1. Effets des chlorures libres sur une surface métallique d'or

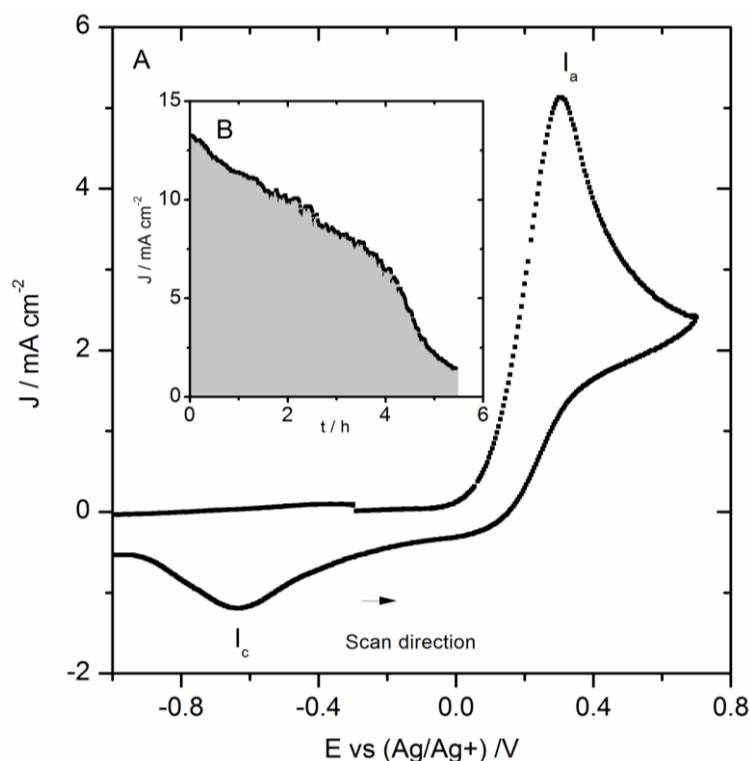
Comme il a été souligné dans la section précédente, en présence de chlorures libres, la nature des réactions à la surface d'une électrode d'or a induit différentes interprétations. Comme il peut être vu observé sur la Figure 3.2, la voltampérométrie cyclique faite sur une électrode d'or immergée dans une solution de 10 mM de [BMIM][Cl] dans [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] provoque l'apparition de différents pics d'oxydation et de réduction. Le comportement anodique révèle trois vagues d'oxydation à 0,3 V, 0,95 V et 1,25 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>, respectivement notées I<sub>a</sub>, II<sub>a</sub> et III<sub>a</sub>.



**Figure 3.2 : Courbes de voltampérométrie cyclique réalisées à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  à  $80^\circ\text{C}$  dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  et  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  pour trois balayages sur électrode d'or : premier balayage : courbe rouge, second balayage : courbe bleue et troisième balayage : courbe noire.**

Le premier balayage (courbe rouge) indique, lors du balayage cathodique, une large vague de réduction avec un maximum à  $-0,45 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  ( $\text{I}_c$ ) tandis que le second (courbe bleue) révèle une vague de réduction avec un pic de courant à  $-0,15 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  ( $\text{II}_c$ ). En élargissant la fenêtre d'étude (courbe noire), on observe un courant d'oxydation à partir de  $1,2 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  et le balayage retour fait apparaître un troisième pic de réduction à  $0,45 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  ( $\text{III}_c$ ). L'étude de la limite de stabilité électrochimique de  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  a permis d'attribuer le courant d'oxydation  $\text{III}_a$  à la décomposition du liquide ionique sur électrode d'or (cf. chapitre 2 section 2.1). Ainsi, la vague de réduction à  $0,45 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  ( $\text{III}_c$ ) est due à l'oxydation des produits de décomposition issus de l'oxydation de l'anion  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  ( $\text{III}_a$ ). Notons que l'attribution des courants d'oxydation et de réduction est résumée dans le Tableau 3.1 (cf. p117).

Dans le chapitre précédent, il a clairement été montré que la présence d'espèces  $\text{Cl}^-$  favorisait la lixiviation de l'or dans la zone de potentiels relative au premier pic d'oxydation  $I_a$ . Pour confirmer le caractère oxydable de l'or, un fil d'or a été immergé et maintenu à 0,7 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  dans une solution de  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  avec  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ . Préalablement à l'étude potentiostatique, une voltampérométrie cyclique (CV) a été effectuée sur le fil d'or (cf. Figure 3.3). Le voltampérogramme fait clairement état d'une vague de réduction ( $I_c$ ) qui résulte d'un courant d'oxydation ( $I_a$ ) compris entre 0 et 0,7 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . À la suite de la voltampérométrie, le fil d'or a été maintenu à 0,7 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , sous agitation constante, jusqu'à ce que l'on observe une dissolution électrochimique complète du fil d'or (cf. Annexes p237 section 3.2.3). La perte de masse et la quantité de charges mises en jeu ont permis de déterminer que le nombre d'électrons échangés était de 1 par atome d'or dissous en solution. En conséquence, la présence d'ions chlorures libres en solution permet la mise en solution d'une surface métallique d'or à l'état d'oxydation +I lorsque le potentiel est compris entre 0 et 0,7 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $I_a$ ). Par ailleurs, la présence du pic  $I_c$  sur le voltampérogramme indique que les ions aureux peuvent être redéposés sur la surface d'or.



**Figure 3.3 : Fil d'or immergé dans une solution de  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  avec  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  (A) Voltampérométrie cyclique pour une vitesse de balayage de  $0,05 \text{ V.s}^{-1}$ . (B) Evolution du courant d'un fil d'or maintenu à un potentiel de 0,7 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .**

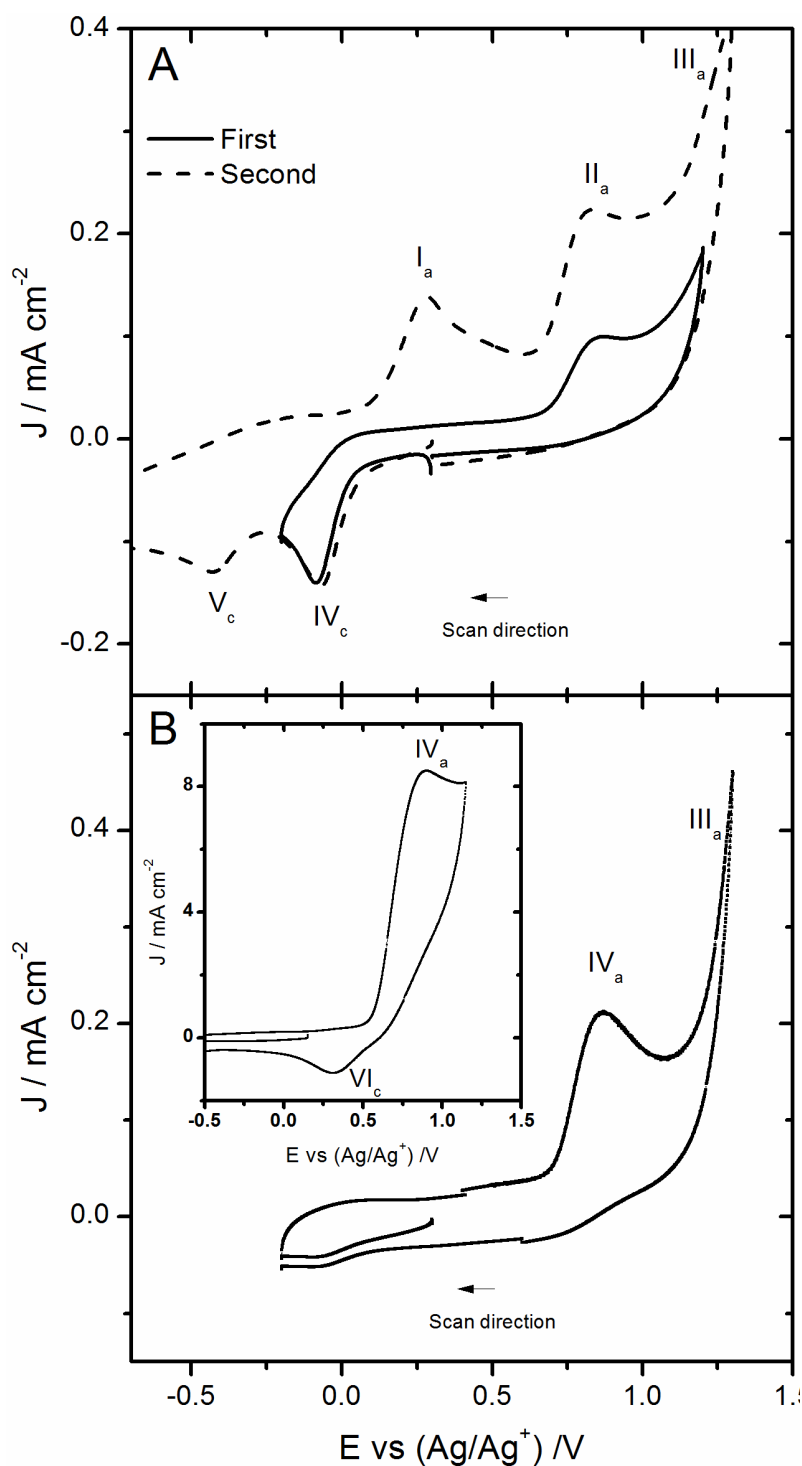
### 1.2.2. Electrodéposition d'or sur une électrode de carbone vitreux

Pour élucider les étapes qui mènent au dépôt d'or sur une électrode de carbone vitreux, le sel métallique  $\text{AuCl}_3$  a été introduit avec une concentration de 10mM dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  (cf. Figure 3.4A). La première voltampérométrie cyclique (trait plein) indique un pic de courant anodique à 0,9 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $\text{II}_a$ ), qui succède au pic cathodique de courant à -0,06 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $\text{IV}_c$ ). Compte-tenu du potentiel du courant d'oxydation, ce pic ne peut être attribué à la dissolution électrochimique de l'or. Ainsi, aucun dépôt d'or ne peut être réalisé lorsque le potentiel de réduction n'est pas inférieur à -0,2 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Lors du second cycle (trait hachuré), on observe deux vagues successives de réduction, respectivement à -0,06 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $\text{IV}_c$ ) et -0,15 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $\text{V}_c$ ). L'intégration des aires des deux pics indique que la première vague de réduction ( $\text{IV}_c$ ) met en jeu deux fois plus d'électrons que la seconde ( $\text{V}_c$ ). Lors du balayage retour, le pic de dissolution électrochimique de  $\text{Au}(0)$  en  $\text{Au}(\text{I})$  apparaît et indique la présence d'or à la surface de l'électrode de carbone vitreux. Compte-tenu de ces observations et conjointement à ce qui avait été initialement présenté par Xu et Hussey <sup>[6]</sup>, on peut proposer une réduction de  $\text{Au}(\text{III})$  en  $\text{Au}(0)$  en deux étapes. Une première vague de réduction ( $\text{IV}_c$ ) correspondant à la réduction de  $\text{Au}(\text{III})$  en  $\text{Au}(\text{I})$ , tandis que la seconde vague ( $\text{V}_c$ ) est la réduction  $\text{Au}(\text{I})$  en  $\text{Au}(0)$ . Le même mécanisme a été mis en évidence dans  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  <sup>[7]</sup> et  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  <sup>[8]</sup> pour un sel de type  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Toutefois, la nature exacte des espèces intermédiaires reste incertaine. En effet, on peut légitimement penser que la solvation sera influencée suivant la nature du liquide ionique et plus particulièrement suivant l'anion du liquide ionique. Il est fréquemment souligné que les anions  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{NTf}_2^-$  ont un caractère neutre et que les anions halogénures ont un caractère basique. Dans le cas présent, ce sont les anions méthanesulfonates ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ) qui permettent la solvation et ils ont été définis comme des anions basiques <sup>[13]</sup>. La basicité de l'anion a pour effet de réduire la fenêtre de stabilité électrochimique, mais accroît le caractère coordinant du liquide ionique et facilite ainsi la solubilité de sels métalliques <sup>[13]</sup>. Ceci peut d'ailleurs expliquer, qu'à la différence d'autres travaux,  $\text{AuCl}_3$  a pu être solubilisé.

Des essais ont été entrepris, par spectroscopie UV visible, afin de définir la nature des espèces, mais ces essais n'ont pas été concluants. Ainsi, il peut être supposé que  $\text{Au}(\text{I})$  soit sous la forme de  $\text{AuCl}_2^-$ , mais il est tout aussi plausible qu'il soit sous la forme d'un complexe de type  $[\text{AuCl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)]^-$ .

Pour cette raison, le résumé des réactions en Tableau 3.1 (cf. p117) ne mentionne pas l'environnement chimique, mais seulement l'état d'oxydation des atomes d'or.



**Figure 3.4 : Courbes de voltampérométrie cycliques réalisées à une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup> à 80°C dans [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] à 80°C sur électrode de carbone vitreux. (A) Premier et second balayage en présence de AuCl<sub>3</sub> à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. (B) Avec 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de [BMIM][Cl]. Encadré (B) : Avec 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de [BMIM][Cl].**



### 1.2.3. Comportement anodique d'une électrode d'or

Comme il a été souligné précédemment, en présence de chlorures libres, la nature des réactions à la surface d'une électrode d'or a induit différentes interprétations. (cf. Figure 3.2). Dans le but d'éviter les interactions entre l'or et les espèces chlorures, des investigations ont été menées sur une électrode de carbone vitreux. Afin de déterminer la nature des réactions d'oxydation, une première solution de 10mM du sel métallique  $\text{AuCl}_3$  dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  (cf. Figure 3.4A), puis une seconde solution avec 10mM de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  a été étudiée (cf. Figure 3.4B).

Tout d'abord, la Figure 3.4B montre que, sur une électrode de GC, les espèces  $\text{Cl}^-$  libres en solution peuvent être oxydées au-delà de 0,7 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . On constate un pic d'oxydation à 0,85 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $\text{IV}_a$ ) et aucun pic de réduction. Toutefois, une concentration plus importante en chlorures se manifeste par le pic de réduction  $\text{VI}_c$  (cf. encadré Figure 3.4B).

Ensuite, la Figure 3.4A indique un pic d'oxydation ( $\text{II}_a$ ) au même potentiel que l'oxydation des chlorures. Ce pic est observé à la suite de la vague de réduction de  $\text{Au}(\text{III})$  en  $\text{Au}(\text{I})$ . La réduction de  $\text{Au}(\text{III})$  en  $\text{Au}(\text{I})$  s'accompagne de la libération d'espèces  $\text{Cl}^-$  en solution. Ces espèces peuvent ensuite être oxydées lors du balayage anodique. Ainsi, le pic  $\text{II}_a$  peut être attribué à l'oxydation d'espèces chlorures.

Toutefois, plusieurs aspects doivent être discutés : d'une part, la nature du produit de l'oxydation des chlorures, et d'autre part, la présence d'un pic de réduction lorsque la concentration en chlorures passe de 0,01 à 0,2  $\text{mol.L}^{-1}$ . La même observation a d'ailleurs été faite dans  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ , mais n'a pas été discutée par Villagrà et al. <sup>[9]</sup>.

L'étude par voltampérométrie cyclique du pic  $\text{VI}_c$  montre que le courant est proportionnel à  $v$ , ce qui indique que le courant de pic est fonction des espèces adsorbées à la surface de l'électrode <sup>[14]</sup>. Or, il est présumé que l'oxydation des ions  $\text{Cl}^-$  (pic  $\text{IV}_a$ ) se matérialise par la présence d'espèces  $\text{Cl}_2$  et/ou  $\text{Cl}_3^-$  dissoutes en solution et corresponde aux espèces adsorbées à la surface de l'électrode de carbone vitreux.

Parallèlement, les travaux de Sun et al. <sup>[15]</sup> permettent d'éclaircir l'origine de ce pic de réduction. Ils ont étudié, sur électrodes de platine et de carbone vitreux, l'effet de la concentration en chlorures dans  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ . Ils suggèrent que les espèces  $\text{Cl}^-$  aient directement été oxydées en  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}_3^-$  et qu'elles soient sous forme dissoutes en solution.

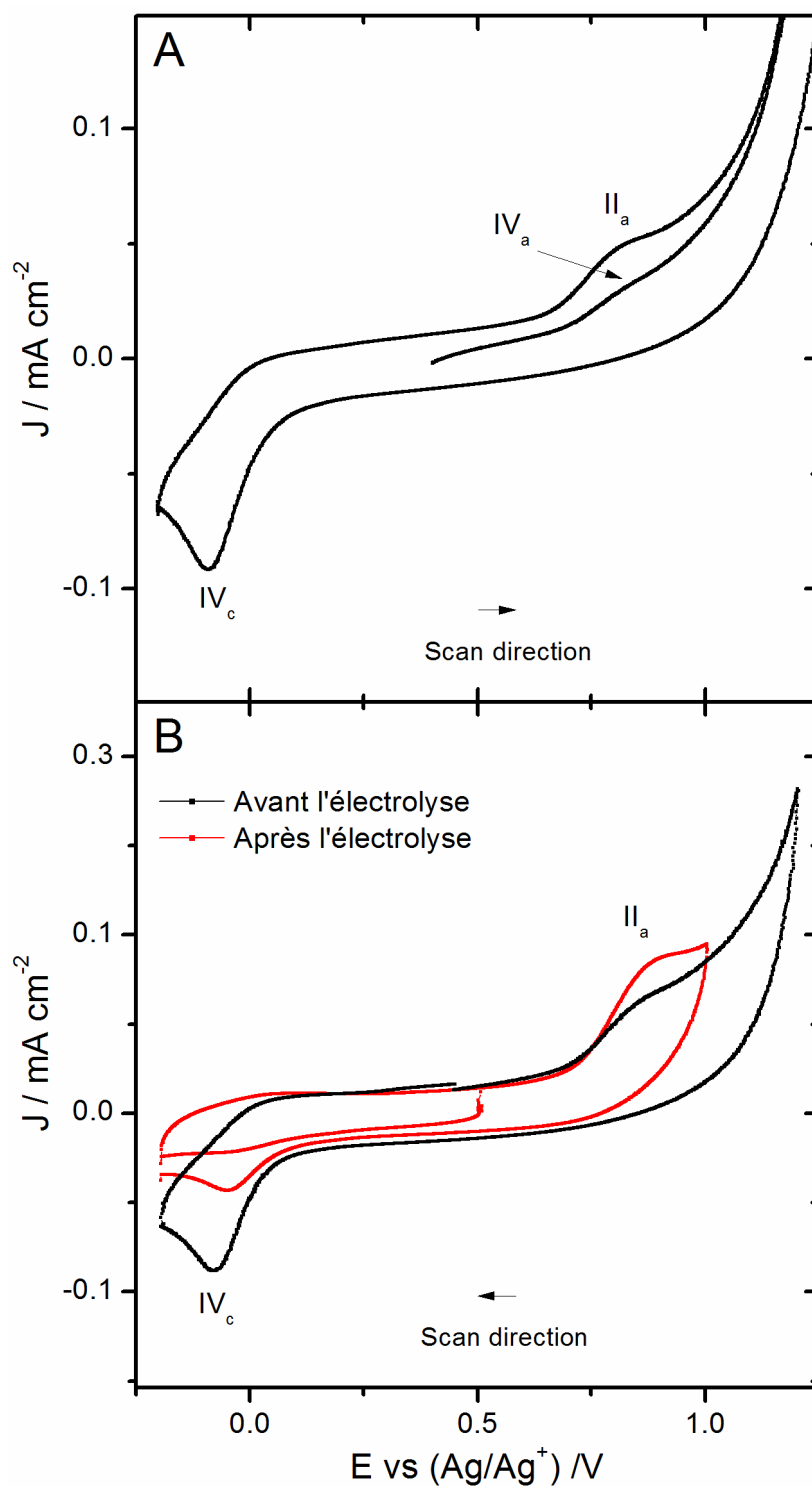
De plus, l'introduction de  $\text{Cl}_2$  (chlore) dans le liquide ionique se matérialise par un pic de réduction à 0,45 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (électrode de platine). Par ailleurs, Aldous et al. [8] observent, dans  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ , un pic similaire sur platine et un pic de réduction à 0,34 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  sur carbone vitreux (concentration en  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  de  $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Toutes ces observations suggèrent que les ions chlorures oxydés sont libérés sous forme de gaz  $\text{Cl}_2$ .

Nos résultats vont également dans ce sens. Dans notre étude, la référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  a été calibrée par rapport au couple ferrocène/ferrocénium (cf. Annexes p235 section 3.1 Figure A3), permettant de traduire les potentiels par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Bien qu'en milieu liquide ionique les réactions puissent avoir lieu à des potentiels sensiblement différents du milieu aqueux, il apparaît que l'oxydation des chlorures est voisine de 1,36 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Ce potentiel correspond au potentiel standard du couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  en milieu aqueux.

En définitive, pour de faibles concentrations de chlorures, l'absence de pic de réduction peut s'expliquer par la quantité de  $\text{Cl}_2$  dissoute à proximité de l'électrode, laquelle dépend de la nature du liquide ionique et des conditions de travail (température,...). Pour de fortes concentrations, la quantité de  $\text{Cl}_2$  dissoute est suffisante pour observer le pic de réduction  $\text{VI}_c$ . Pour autant, la possible formation d'ions  $\text{Cl}_3^-$  ne peut être exclue. Il n'a pas été possible de confirmer que le processus d'oxydation des  $\text{Cl}^-$  n'entraînait pas la présence d'ions  $\text{Cl}_3^-$ .

Enfin, sur une électrode d'or, la possibilité que l'oxydation des espèces  $\text{Cl}^-$  soit accompagnée de réactions concomitantes n'est pas éliminée. En effet, une contribution liée à l'oxydation de  $\text{Au(I)}$  en  $\text{Au(III)}$  est envisageable et doit être vérifiée.

Pour observer la possible oxydation de  $\text{Au(I)}$  en  $\text{Au(III)}$  et compte-tenu de l'insolubilité de  $\text{AuCl}$  dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ , le sel d'or  $\text{AuCl}_3$  a été utilisé pour être réduit en  $\text{Au(I)}$  par électrolyse. Ainsi, la Figure 3.5A représente le premier cycle avant l'électrolyse de  $\text{AuCl}_3$ , tandis que la Figure 3.5B représente les courbes de voltampérométrie cycliques avant (CV noire) et après (CV rouge) la réduction intégrale sur carbone vitreux de  $\text{Au(III)}$  en  $\text{Au(I)}$  au potentiel de -0,12 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .



**Figure 3.5 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode en carbone vitreux dans [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] avec 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de AuCl<sub>3</sub>. (A) Premier cycle en présence de AuCl<sub>3</sub> à une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>. (B) Avant l'électrolyse (CV noire) et après l'électrolyse à -0,12 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (CV rouge) à une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>.**

La Figure 3.5A montre une vague d'oxydation à 0,8 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , qui succède à une vague de réduction à -0,1 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Au potentiel de -0,1 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , il a été établi que  $\text{Au(III)}$  pouvait être réduit en  $\text{Au(I)}$ , libérant alors des espèces chlorures oxydées lors du balayage anodique. Tout comme les espèces  $\text{Cl}^-$ , les ions aureux peuvent contribuer aux courants d'oxydation du pic  $\text{II}_a$ . Dans le but de s'affranchir des espèces  $\text{Au(III)}$ , l'électrode de carbone vitreux a été maintenue à -0,12 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  jusqu'à ce que le courant soit nul et que l'ensemble des espèces aient été réduites en  $\text{Au(I)}$ . Lors du premier balayage cathodique (cf. CV rouge Figure 3.5B), l'absence du pic de réduction de  $\text{Au(III)}$  en  $\text{Au(I)}$  confirme l'absence de  $\text{Au(III)}$  en solution. Le second balayage cathodique fait apparaître le pic de réduction  $\text{IV}_c$  qui succède au pic d'oxydation  $\text{IV}_a$ . Ainsi, les espèces  $\text{Au(III)}$  proviennent de la vague d'oxydation  $\text{II}_a$ . En définitive, le pic d'oxydation  $\text{II}_a$  est une superposition de l'oxydation de  $\text{Au(I)}$  en  $\text{Au(III)}$  et de la dégradation des anions  $\text{Cl}^-$ .

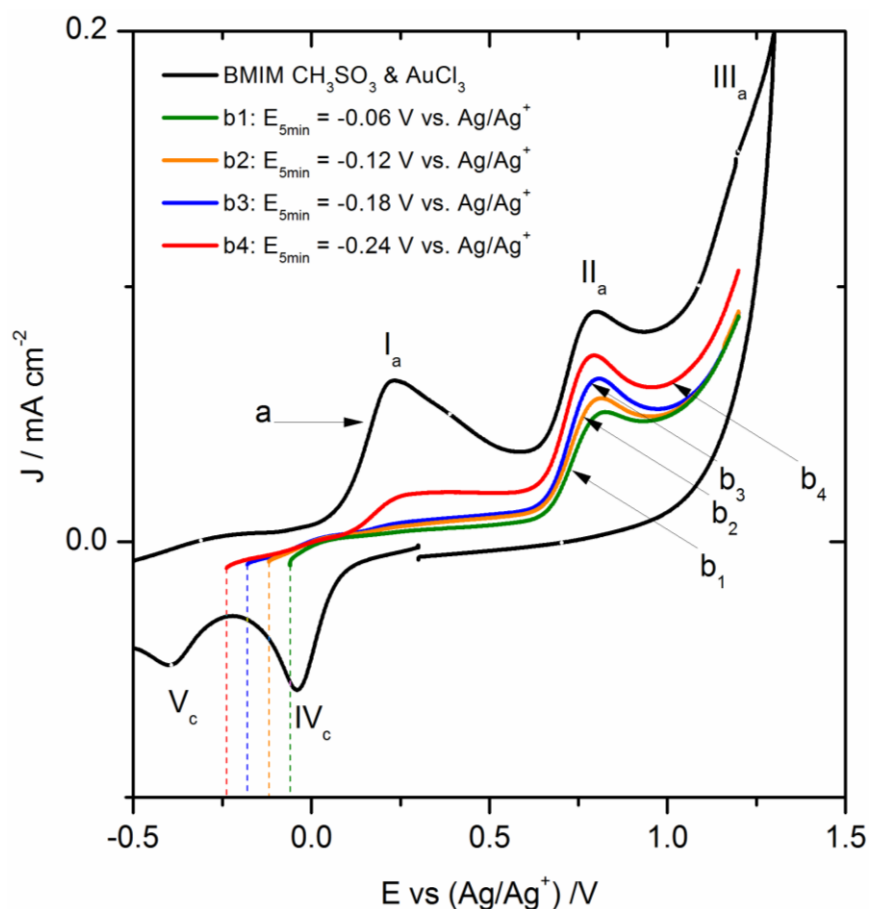
Ces résultats diffèrent des hypothèses de Villagràn et al. <sup>[9]</sup> et Aldous et al. <sup>[8]</sup> qui ont proposé que les pics  $\text{I}_a$  et  $\text{II}_a$  étaient respectivement attribués à l'oxydation des  $\text{Cl}^-$  en  $\text{Cl}_3^-$  et à l'oxydation de  $\text{Cl}_3^-$  en  $\text{Cl}_2$ . Dans leur travail, la lixiviation de l'or est issue des espèces électrogénérées, tandis que nos résultats indiquent que, entre 0 et 0,7 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , l'or peut être lixivié sans dégradation du liquide ionique.

#### 1.2.4. Réaction de dismutation de l'or

En milieu aqueux, les ions aureux  $\text{AuCl}_2^-$  ne sont pas thermodynamiquement stables. Ces espèces tendent à former  $\text{AuCl}_4^-$  et  $\text{Au}$  métallique par dismutation. Ceci s'explique par le potentiel standard de réduction de  $\text{AuCl}_2^-$  en  $\text{Au}$  ( $E^\circ = 1,154$  V vs. ENH) qui est supérieur à celui de la réduction de  $\text{AuCl}_4^-$  en  $\text{AuCl}_2^-$  ( $E^\circ = 0,926$  V vs. ENH) <sup>[16]</sup>. Une réaction de dismutation de  $\text{AuCl}_2^-$  a pour conséquence de transformer  $\text{Au(I)}$  sous la forme de deux espèces de degré d'oxydation différent :  $\text{Au(0)}$  et  $\text{Au(III)}$ . En conséquence, la fraction d'ions aureux récupérables sera amoindrie, engendrant une diminution de la rentabilité économique du procédé hydrométallurgique.

La Figure 3.6 (courbe noire) représente la voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux immergée dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  avec  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{AuCl}_3$ . La courbe noire de la Figure 3.6A représente les deux vagues d'oxydation  $\text{I}_a$  et  $\text{II}_a$  et les deux étapes de réduction qui mènent au dépôt d'or métallique (pics  $\text{IV}_c$  et  $\text{V}_c$ ).

Parallèlement, quatre courbes de voltampérométrie à balayage linéaire ont été réalisées après que l'électrode ait été maintenue 5 minutes aux potentiels de -0,06 (b<sub>1</sub>), -0,12 (b<sub>2</sub>), -0,18 (b<sub>3</sub>) et -0,24 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (b<sub>4</sub>). Pour b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> et b<sub>3</sub> le balayage anodique fait apparaître le pic II<sub>a</sub>. Pour b<sub>4</sub> on observe le pic I<sub>a</sub> qui représente la dissolution électrochimique de l'or, confirmant l'électroréduction de l'or au-delà de la première vague de réduction. Toutefois, contrairement à ce qui a été rapporté par d'autres auteurs [7, 11], aucune réaction de dismutation n'a été observée. Si tel était le cas, le pic d'oxydation I<sub>a</sub> aurait été observé pour les courbes b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> et b<sub>3</sub>.



**Figure 3.6 : Solution de [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] avec 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de AuCl<sub>3</sub> utilisant une électrode de carbone vitreux avec une vitesse de balayage de 10 mV.s<sup>-1</sup>. (a) CV à partir de 0,3 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> dans le sens cathodique. (b1,2,3,4) Courbes de voltampérométrie à balayage linéaire effectuées dans le sens anodique après que l'électrode ait été maintenue durant 5 minutes à -0,06 (b<sub>1</sub>), -0,12 (b<sub>2</sub>), -0,18 (b<sub>3</sub>) et -0,24 V (b<sub>4</sub>) vs. Ag/Ag<sup>+</sup>.**

Pour s'affranchir de l'aspect cinétique, l'expérience a été renouvelée avec la seule présence d'espèces Au(I).

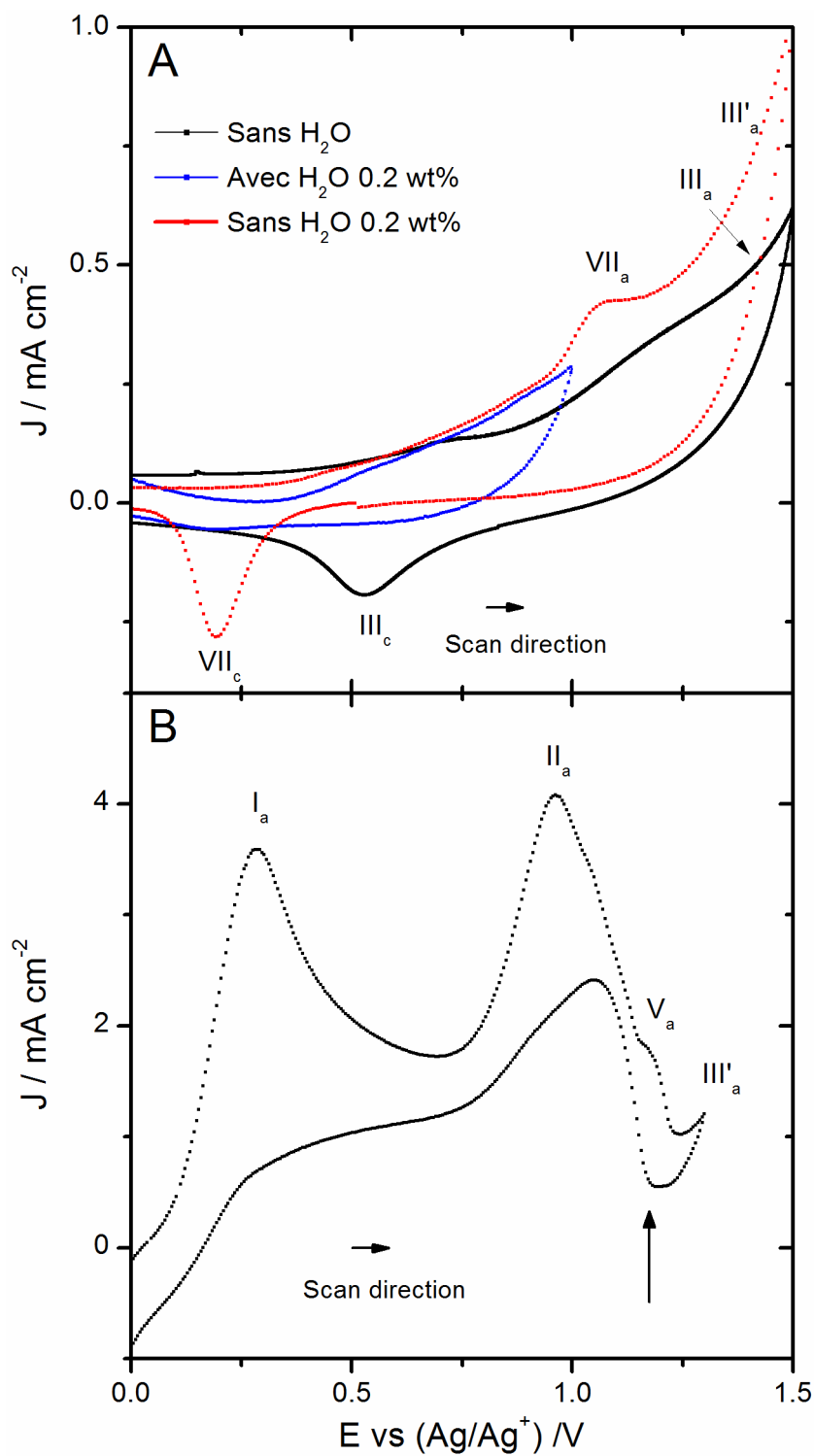
L'immersion d'une électrode de carbone vitreux non polarisée durant plusieurs jours montre le même résultat. Du reste, Oyama et al. <sup>[7]</sup> rapportent sur GC la présence d'or métallique issu d'une réaction de dismutation de  $\text{AuCl}_2^-$ , avec ou sans l'application d'une surtension de nucléation dans le LI  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ . De leur côté, Aldous et al. <sup>[8]</sup> rapportent que dans  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ , le potentiel standard de  $[\text{AuCl}_4^-]/[\text{AuCl}_2^-]$  est supérieur à celui du couple  $[\text{AuCl}_2^-]/[\text{Au}]$ , empêchant une réaction de dismutation.

Ces disparités de résultats peuvent être attribuées à la nature du liquide ionique et aux conditions de travail qui affecteront les constantes d'équilibre. En effet, il est vraisemblable que ces disparités reflètent les différents modes de solvation de Au(I) et Au(III) dans  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  et  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ . En outre, dans ce travail, la température de 80°C peut significativement changer les conditions de stabilité, comme il a d'ailleurs été observé en solution aqueuse <sup>[17]</sup>.

#### 1.2.5. Effets anodiques en présence de $\text{Cl}^-$ et d'eau

Nous avons vu qu'en présence de chlorures et en absence d'eau, l'or peut être dissous électrochimiquement. Par ailleurs, la zone de stabilité électrochimique semble être suffisamment importante pour envisager un processus de lixiviation sans dégradation des anions du liquide ionique. Toutefois, la présence d'eau dans le liquide ionique peut avoir des effets néfastes vis-à-vis de la cinétique de lixiviation. Pour cette raison, cette partie s'intéressera aux effets conjugués de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

A cette fin, nous avons étudié le comportement anodique, en absence ou présence d'eau, d'une électrode d'or immergée dans une solution de  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  (cf. Figure 3.7A). Tout d'abord, on a constaté que l'addition d'eau augmentait l'ensemble des pics de courant. Cette observation coïncide avec une plus faible viscosité du milieu, induisant une plus haute conductivité dans le liquide ionique <sup>[12]</sup>.



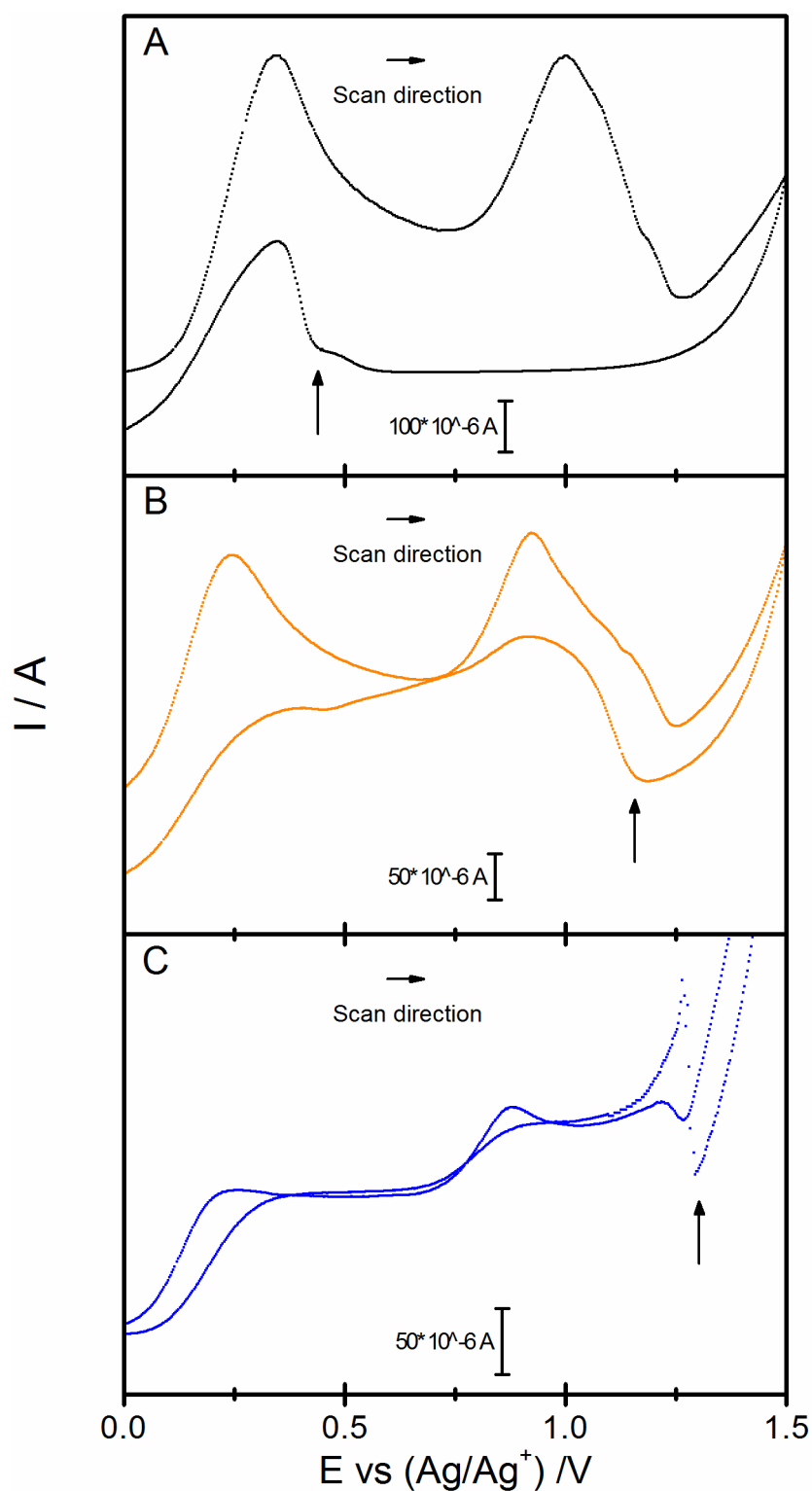
**Figure 3.7 :** Courbes de voltampérométrie cyclique dans [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] sur une électrode d'or utilisant une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>. (A) sans eau (courbe noire) avec 0,2 %<sub>wt</sub> d'eau (courbes rouge et bleue). (B) avec 0,2 %<sub>wt</sub> d'eau et 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de [BMIM][Cl].

Lorsqu'on étudie les voltampérogrammes (cf. Figure 3.7A), on observe qu'à la différence du liquide ionique sec (courbe noire), l'addition d'eau (courbe rouge) entraîne l'apparition d'un plateau de courant lorsque le potentiel excède 1,0 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (pic V<sub>a</sub>). Celui-ci entraîne, lors du balaye retour, l'apparition d'un pic de réduction VII<sub>c</sub> à 0,2 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>. Ainsi, la présence de H<sub>2</sub>O conduit à la formation d'une couche d'oxyde (V<sub>a</sub>) qui peut être réduite à partir de 0,3 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (VII<sub>c</sub>).

La présence conjuguée de l'eau et des ions Cl<sup>-</sup> a été étudiée par voltampérométrie cyclique et est présentée sur la Figure 3.7B. Pour une concentration de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de [BMIM][Cl] et 0,2 %<sub>wt</sub> d'eau, le balayage anodique fait tout d'abord apparaître les deux pics d'oxydation I<sub>a</sub> et II<sub>a</sub>, puis une chute de courant à partir de 1,0 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>. Cette diminution peut être attribuée à la formation d'oxydes à la surface de l'électrode d'or. D'ailleurs, la formation d'oxydes de surface a été rapportée en milieu aqueux et celle-ci conduit à la passivation de l'électrode [18, 19]. Au cours du balayage cathodique, on observe un courant d'oxydation à partir de 1,2 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (cf. flèche noire en Figure 3.7B). Ainsi, la présence des ions chlorures permet de réactiver la surface d'or. Il est bien connu par ailleurs que la dissolution chimique d'un film d'oxyde est possible lorsque la solution présente des ions Cl<sup>-</sup> [20].

La dissolution chimique du film d'oxyde par les espèces chlorures a été étudiée suivant la vitesse de balayage. La Figure 3.8 présente trois courbes de voltampérométrie cyclique pour trois vitesses de balayage différentes, respectivement à 100 mV.s<sup>-1</sup> (A), 20 mV.s<sup>-1</sup> (B) et 2 mV.s<sup>-1</sup> (C). On observe que le potentiel de réactivation, symbolisé par une flèche noire, dépend fortement de la vitesse de balayage. Les courbes à 100 mV.s<sup>-1</sup> (A) et 20 mV.s<sup>-1</sup> (B) font apparaître une chute de courant qui n'est pas observée à 2 mV.s<sup>-1</sup> (C). Pour cette vitesse de balayage, on observe seulement deux plateaux de courant caractéristiques d'une limitation des réactions par la diffusion. Les différences observées suivant la vitesse de balayage indiquent que la dissolution chimique des oxydes par les chlorures est un processus lent.





**Figure 3.8 : Courbes voltampérométrie cyclique en présence d'eau dans  $[BMIM][CH_3SO_3]$  et  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $[BMI][Cl]$  sur une électrode d'or en fonction de la vitesse de balayage : (A)  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , (B)  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  et (C)  $2 \text{ mV.s}^{-1}$ .**

**Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des réactions proposées pour les différents pics d'oxydation et de réduction sur électrode d'or ou carbone vitreux.**

Pics	Réactions proposées
I <sub>a</sub>	$\text{Au}(0) \rightarrow \text{Au}(\text{I}) + 1\text{e}^-$
II <sub>a</sub>	$\text{Au}(\text{I}) \rightarrow \text{Au}(\text{III}) + 2\text{e}^-$ et $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ avec/sans $3\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_3^- + 2\text{e}^-$
III <sub>a</sub>	Décomposition de l'anion $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$
III' <sub>a</sub>	Décomposition de l'anion $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ et $\text{H}_2\text{O}$
IV <sub>a</sub>	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ avec/sans $3\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_3^- + 2\text{e}^-$
VII <sub>a</sub>	Formation d'une couche d'oxyde sur l'or
I <sub>c</sub>	$\text{Au}(\text{I}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(0)$
II <sub>c</sub>	$\text{Au}(\text{III}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{I})$ avec $\text{Au}(\text{I}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(0)$
III <sub>c</sub>	Réduction des produits de décomposition
IV <sub>c</sub>	$\text{Au}(\text{III}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{I})$
V <sub>c</sub>	$\text{Au}(\text{I}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(0)$
VI <sub>c</sub>	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ ou $\text{Cl}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Cl}^-$
VII <sub>c</sub>	Réduction de la couche d'oxyde formée sur l'électrode d'or

### 1.3. Conclusion

Ce travail a permis d'identifier les différentes réactions qui interviennent sur une surface d'or immergée dans un liquide ionique concentré en ions  $\text{Cl}^-$ . Tout d'abord, nous avons vu que l'or pouvait être dissous en ions aureux lorsque son potentiel est compris entre 0 et 0,7 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . À la différence de ce qui avait été proposé par Aldous et al. <sup>[8]</sup>, dans cette gamme de potentiels, les ions  $\text{Cl}^-$  ne sont pas oxydés, évitant toute dégradation prématurée du liquide ionique. En revanche, au-delà de 0,7 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  on observe à la fois la dégradation des ions  $\text{Cl}^-$  mais également l'oxydation de  $\text{Au(I)}$  en  $\text{Au(III)}$ . En outre, dans les conditions expérimentales avec le liquide ionique  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ , les ions aureux représentent pas de réaction de dismutation.

Dans cette étude, l'électroréduction d'or a également été considérée. Conjointement à divers travaux pour différents liquides ioniques, l'électroréduction de  $\text{AuCl}_3$  sur carbone vitreux a pu être réalisée en deux étapes. Une première étape correspondant à la réduction de  $\text{Au(III)}$  en  $\text{Au(I)}$  et une seconde étape correspondant à la réduction de  $\text{Au(I)}$  en  $\text{Au(0)}$ . De plus, il a été observé que le potentiel auquel se dépose l'or intervient à un potentiel suffisamment positif pour éviter la réduction du cation du liquide ionique.

Enfin, il est clairement apparu que la présence d'eau en milieu LI affectait à la fois les propriétés de transport de matière et l'état de surface d'une électrode d'or. Alors que la seule présence de  $\text{H}_2\text{O}$  dans  $[\text{BMIM}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  induit une couche de passivation à la surface de l'électrode, l'introduction d'espèces  $\text{Cl}^-$  a permis de rompre cette couche et d'entraîner l'oxydation de la surface. Pour autant, il a également été observé que la dissolution chimique de cette couche d'oxyde par les chlorures était fonction du temps.

En définitif, l'utilisation d'un liquide ionique avec des chlorures ou présentant une concentration d'ions  $\text{Cl}^-$  semble adaptée au procédé de lixiviation et de dépôt. En effet, les chlorures permettent la mise en solution de l'or métallique et l'électroréduction des ions aureux sans affecter la stabilité (dégradation ou dismutation) des espèces mises en jeu.

## **2. Lixiviation des métaux nobles Ag, Pt et Pd en présence de chlorures**

Dans cette partie, les métaux nobles étudiés seront exclusivement le platine, l'argent et le palladium, lesquels seront associés aux résultats obtenus sur électrode d'or. Nous évoquerons succinctement la chimie de ces métaux en présence de chlorures que ce soit en milieu aqueux ou en milieu liquide ionique (cf. section 1.1. pour Au). La partie résultats et discussion traitera tout d'abord du potentiel de corrosion des métaux nobles en milieu ionique avec des chlorures. Puis, nous définirons et comparerons les taux de lixiviation en milieu liquide ionique et en milieu eau régale (HCl/HNO<sub>3</sub>). Par ailleurs, nous discuterons des limitations et comparerons des taux de lixiviation suivant le cation du liquide ionique. Enfin, la dernière partie définira les états d'oxydation dans un milieu liquide ionique concentré en chlorures.

### **2.1. Aspects bibliographiques**

#### **2.1.1. En milieu aqueux**

Au-delà de l'or, nombre de métaux dont les métaux nobles sont, en milieu aqueux, réactifs vis-à-vis des espèces chlorures. Pour cette raison, la lixiviation par l'eau régale constitue une voie fortement employée pour la mise en solution de métaux nobles tels que l'argent, le platine ou le palladium. A titre d'exemple, la mise en solution du platine est telle que :



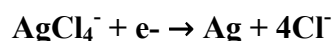
Bien qu'on dégaze des produits nocifs comme NOCl, la cinétique de lixiviation s'avère extrêmement efficace. Cette efficacité est à la fois liée au caractère oxydant de la solution et à l'affinité des chlorures pour les métaux précieux.

Cette affinité peut être représentée par les potentiels standards en solution aqueuse, tels que <sup>[16]</sup> :

- Pour le platine :



- Pour l'argent :



- Pour le palladium :



Ces données ne donnent pas d'information sur la cinétique ou la limite de solubilité des espèces. Toutefois, elles montrent que les métaux nobles pourront se lier et former des complexes de géométrie variable avec les anions  $\text{Cl}^-$ . La possibilité de formation d'un complexe avec le métal est une condition nécessaire, mais pas suffisante, pour assurer une bonne cinétique de lixiviation. Ainsi, la limite de solubilité d'une espèce dans un solvant est fondamentale en vue d'un procédé visant à extraire les métaux. À titre d'exemple, il est bien connu qu'en milieu aqueux, le composé  $\text{AgCl}$  a une faible constante de solubilité «  $K_s$  » ( $K_s = 1,77 \cdot 10^{-10}$ ) et que celle-ci est susceptible de stopper la mise en solution de l'argent. Néanmoins, sous certaines conditions, des associations entre  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$  conduisent à la

formation de différents complexes (tels que :  $\text{Ag}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{AgCl}_2^-$  ou  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ) et permettent la mise en solution du métal <sup>[16]</sup>.

Compte-tenu du manque d'information sur ces nouveaux électrolytes que sont les liquides ioniques, il est impossible de prévoir si la lixiviation va être limitée par la cinétique ou la solubilité dans l'électrolyte. Dans le cas présent, il est avant tout nécessaire de définir les potentiels de corrosion de chaque métal.

### 2.1.2. En milieu liquide ionique

Tout comme l'or et nombre de métaux, les aspects électrochimiques ont été exclusivement étudiés sur la gamme de potentiels cathodiques. Les applications industrielles des métaux nobles comme le platine, le palladium et l'argent visent dans bien des cas, la catalyse de diverses réactions chimiques. Ces applications mènent à l'élaboration de dépôts de nanoparticules ou de fils minces à partir de sels métalliques. Ainsi, l'électrodéposition des métaux représente le principal champ d'investigation en milieu liquide ionique. La connaissance des potentiels de dépôt des métaux est nécessaire en vue d'une étape de récupération des ions par électrodéposition. Par ailleurs, ces études permettent parfois d'observer un pic d'oxydation du métal déposé.

#### a - Palladium

L'électrodéposition de palladium et d'argent a été réalisée à partir des sels anhydres  $\text{PdCl}_2$  et  $\text{AgCl}$  dans le liquide ionique  $[\text{EMIM}][\text{Cl}][\text{BF}_4]$  <sup>[21]</sup>. L'étude par voltampérométrie cyclique a montré que, sur carbone vitreux, la réduction de  $\text{Ag(I)}$  se produisait avant la réduction de  $\text{Pd(II)}$ , respectivement à -0,4 et -0,6 V vs. Al. La dissolution électrochimique du dépôt d'argent a été trouvée à 0 V vs. Al, tandis que l'oxydation électrochimique du dépôt de Pd a été trouvée à 0 et 0,2 V vs. Al <sup>[22]</sup>. On notera que la même équipe a étudié le dépôt de palladium et d'iridium et observé des résultats similaires pour l'oxydation du palladium <sup>[22]</sup>. L'oxydation en deux étapes a également été observée après un dépôt de palladium dans  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ , cette fois-ci à des potentiels de pics de -0,26 et 0,31 V vs. Pd. Tandis qu'ils suggèrent une oxydation directe de Pd en  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , aucune explication n'est avancée pour expliquer la présence d'un second pic anodique <sup>[23]</sup>.

### b - Argent

L'électrodéposition d'argent a initialement été rapportée dans les liquides ioniques chloroaluminates. Xu et Hussey <sup>[24]</sup> ont pu déposer Ag à partir d'un sel AgCl sur quatre substrats différents (Pt, Au, W et GC). Ils observent la dissolution du dépôt à des potentiels voisins de 0,8 V vs. Al. De façon similaire, mais dans un milieu différent, Abbott et al. <sup>[25]</sup> observent la dissolution électrochimique de Ag en  $\text{AgCl}_2^-$  à partir de -0,1 V vs. Ag dans le liquide ionique [Ch][Cl] (chlorure de choline). Ainsi, les études qui ont porté sur le comportement électrochimique de l'argent font clairement état de son oxydation électrochimique à bas potentiel et de la possible électroréduction d'espèces Ag(I) sur différents substrats.

### c - Platine

A la différence de l'argent, peu d'études portent sur l'électrodéposition de platine en milieu liquide ionique. Néanmoins, du platine a été déposé sur carbone vitreux dans [BMIM][BF<sub>4</sub>] et [BMIM][PF<sub>6</sub>], à partir des sels  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  <sup>[26]</sup>. Toutefois, après le dépôt de platine, aucun pic de dissolution électrochimique n'a été observé. Le même constat a été fait pour une électrode de platine immergée dans le milieu [ZnCl<sub>2</sub>][EMIM][Cl] <sup>[27]</sup>. Néanmoins, le voltampérogramme diffère lorsque le platine est allié au zinc. En effet, suite au dépôt de l'alliage PtZn, Huang et al. <sup>[27]</sup> identifient un pic de dissolution électrochimique du platine à 1,8 V vs. Zn. Ils expliquent que, à la différence du platine massif, la mise en solution du platine est facilitée par la présence du zinc.

## **2.2. Résultats et discussion**

### **2.2.1. Etude du potentiel $E_{j=0}$ de Ag, Pt, Pd et Au dans [BMIM][Cl]**

La Figure 3.9 correspond aux courbes polarisation des électrodes de platine (Pt), d'or (Au), de palladium (Pd) et d'argent (Ag) immergées à 80°C dans le liquide ionique [BMIM][Cl]. Pour cette faible vitesse de balayage ( $v_b = 0,166 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), il est possible de définir les potentiels  $E_{j=0}$

qui définissent les potentiels de corrosion des métaux (cf. Annexes p238 section 3.2.5).

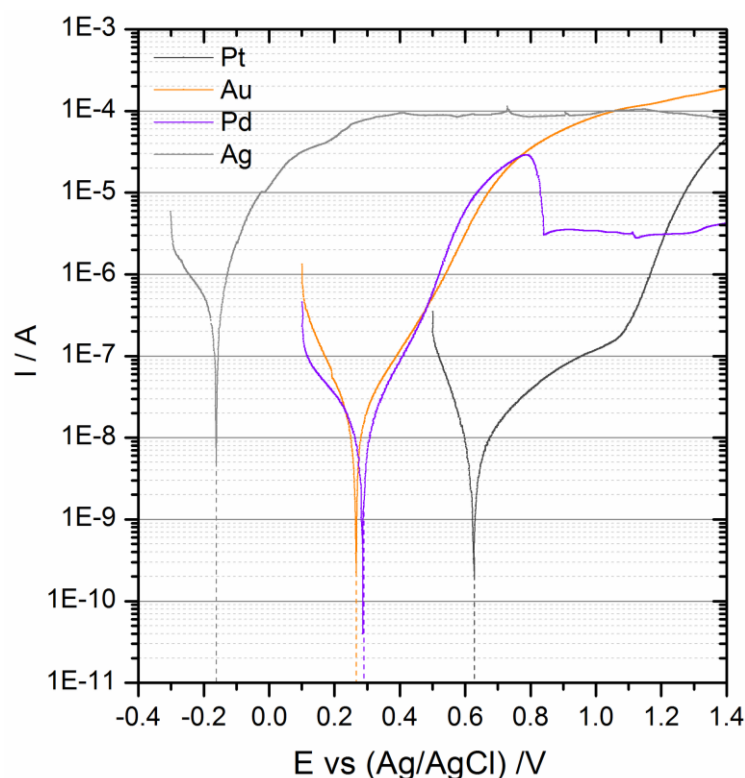
Par ailleurs, les courbes de polarisation des métaux permettent d'observer le comportement quasi-stationnaire sur la plage de potentiels anodiques. Tout d'abord, on observe que les potentiels  $E_{j=0}$  des métaux dans [BMIM][Cl] décroissent tels que :

$$\mathbf{Pt} (E_{j=0}=0,63 \text{ V}) > \mathbf{Pd} (E_{j=0} = 0,29 \text{ V}) \approx \mathbf{Au} (E_{j=0} = 0,27 \text{ V}) > \mathbf{Ag} (E_{j=0} = -0,16 \text{ V})$$

Il apparaît qu'à la différence du platine, du palladium et de l'or, la dissolution électrochimique de l'argent a lieu à bas potentiel. Le potentiel de corrosion de l'argent est mesuré à -0,16 V vs. Ag/AgCl et n'induit pas de surtension anodique. Ces résultats sont en accord avec ceux de Abbott et al. <sup>[25]</sup> qui rapportent la dissolution électrochimique de Ag(0) en Ag(I) à partir de -0,1 V vs. Ag dans le liquide ionique [Ch][Cl] (vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>).

Le comportement électrochimique de l'argent contraste singulièrement avec celui du platine. Pour ce dernier, on observe une large surtension anodique qui précède l'apparition d'un courant d'oxydation à partir de 1,1 V vs. Ag/AgCl. Compte-tenu des limites de potentiels du liquide ionique [BMIM][Cl] (cf. chapitre 2 section 2.1), ce courant est attribuable à la dégradation des espèces Cl<sup>-</sup> à la surface de l'électrode de platine. La large surtension d'activation observée entre 0,62 V et 1,1 V vs. Ag/AgCl symbolise la limitation de la dissolution électrochimique du platine par des mécanismes autres que le seul transfert de matière. On peut supposer que, comme dans les travaux de Huang et al. <sup>[27]</sup>, la dissolution du platine est limitée par le transfert de charge.





**Figure 3.9 : Courbes de polarisation à 80°C sur des électrodes de platine (Pt), d'or (Au), de palladium (Pd) et d'argent (Ag) de surface 0,0314 cm<sup>2</sup> à une vitesse de balayage  $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$  dans le liquide ionique [BMIM][Cl].**

Enfin, le potentiel de corrosion du palladium a été mesuré à 0,29 V vs. Ag/AgCl. Dans le liquide ionique [BMIM][Cl], Jakayumar et al. <sup>[23]</sup> rapportent des résultats similaires. Toutefois, on constate qu'au-delà de 0,8 V vs. Ag/AgCl, le courant d'oxydation diminue d'approximativement une décade. Bien que la teneur en eau résiduelle soit faible (< 100ppm), on peut supposer qu'elle soit suffisamment importante pour réagir avec la surface de palladium et induire une réduction du courant d'oxydation. En effet, en milieu aqueux il est prévu que des oxydes de surface puissent se former dans cette gamme de potentiels. D'après les calculs thermodynamiques de Pourbaix, la formation d'un oxyde de palladium PdO a lieu au potentiel standard de  $E^\circ = 0,917 \text{ V vs. ENH}$  <sup>[28]</sup>, tandis que les mesures et les données thermochimiques estiment que  $E^\circ = 0,79 \text{ V vs. ENH}$  <sup>[16]</sup>. Bien que le milieu soit fondamentalement différent, l'hypothèse de la diminution du courant par la formation d'oxyde, peut être avancée. L'influence de l'eau vis-à-vis de la surface des métaux sera plus amplement discutée dans la section 4.

### 2.2.2. Limitations du taux de lixiviation des métaux nobles

Dans cette partie nous souhaitons déterminer les limitations du taux de lixiviation suivant :

- la longueur de la chaîne alkyle du cation du liquide ionique,
- et l'absence ou la présence d'eau.

La Figure 3.10 correspond à trois polarisations linéaires effectuées sur une électrode d'or immergée à 80°C et en présence de 0,15 mol.L<sup>-1</sup> d'Ox<sub>1</sub> dans :

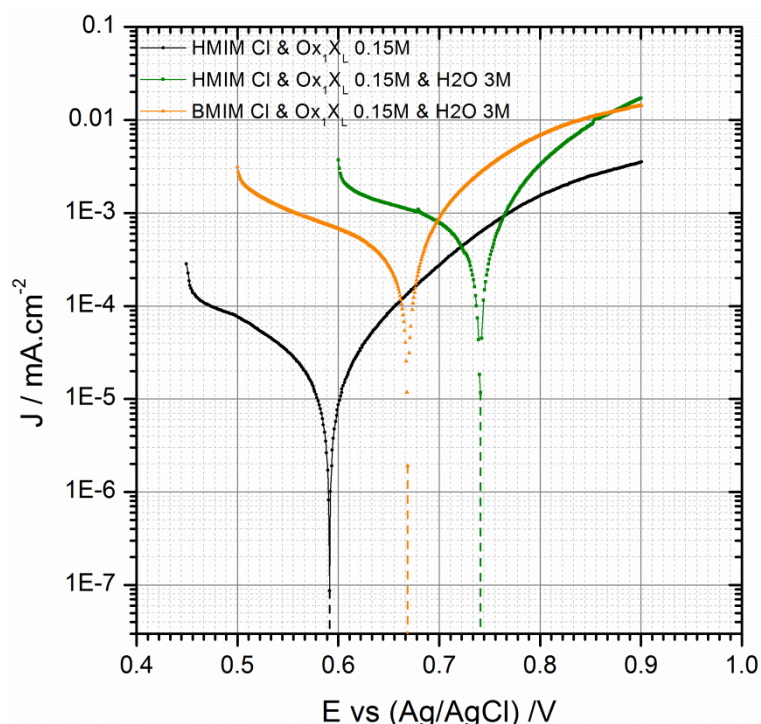
- [HMIM][Cl] sec (courbe noire).
- [HMIM][Cl] + 3 mo.L<sup>-1</sup> d'H<sub>2</sub>O (courbe verte)
- [BMIM][Cl] + 3 mo.L<sup>-1</sup> d'H<sub>2</sub>O (courbe orange)

Pour cette faible vitesse de balayage ( $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$ ), il est possible de définir les potentiels de corrosion (cf. Annexes p238 sec. 3.2.5). Par ailleurs, les polarisations linéaires nous permettront de déterminer l'évolution du courant de la branche cathodique et anodique.

En premier lieu, on constate que quelque soit le cation du liquide ionique, l'ensemble des courbes de polarisation présente une limitation du courant de la branche cathodique par rapport à la branche anodique. Bien que sur l'électrode d'or, nous n'observons pas un plateau de courant parfaitement défini, il est clair que la branche cathodique, caractéristique de la réduction de l'oxydant, est à l'origine de la limitation du courant de corrosion. Ainsi, le transport de matière de l'oxydant n'est pas suffisamment important et induit un appauvrissement interfacial en Ox<sub>1</sub>. Généralement, on observe ce type de comportement électrochimique lorsque l'écart des potentiels à l'équilibre thermodynamique des deux systèmes est tel que la valeur de la tension d'abandon corresponde au palier limite de réduction de l'oxydant <sup>[29]</sup>. Ainsi, la valeur du courant de corrosion est immédiate et correspond au courant de diffusion, soit :

$$i_{corr} = i_{dOx1} = -nFm_{ox}[Ox_1]^* \quad \text{Équation 3.1}$$

avec n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday,  $m_{Ox1}$  la constante de vitesse de transport de matière de l'espèce électroactive Ox<sub>1</sub> et  $[Ox_1]^*$  la concentration volumique. En l'absence de réaction volumique, le transport de matière limitera le taux de corrosion.

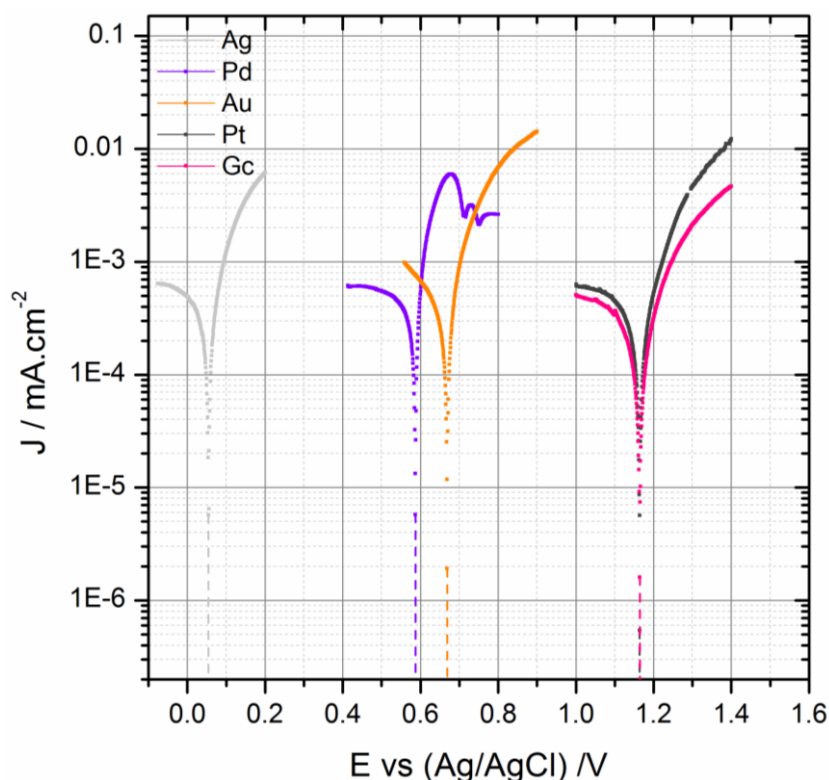


**Figure 3.10 : Courbes de polarisation à 80°C sur Au à une vitesse de balayage  $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$  soit dans  $[\text{HMIM}][\text{Cl}]$  et  $0,15 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Ox}_1\text{X}_L$  et avec  $3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  (courbe verte) ou sans eau (courbe noire), soit dans  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  avec  $0,15 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Ox}_1\text{X}_L$  et  $3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  (courbe orange).**

Le large écart des potentiels à l'équilibre thermodynamique et des concentrations ( $[\text{Cl}^-] \approx 9,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Ox}_1] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ) corrobore ces résultats. La limitation par le transport de matière explique pourquoi la présence d'eau induit un déplacement du potentiel de corrosion vers les potentiels anodiques et une augmentation du courant de la branche cathodique (cf. courbes noire et verte). En effet, l'eau abaisse la viscosité du liquide ionique et améliore les propriétés de transport, provoquant une augmentation de près d'une décade du courant. Lorsqu'on compare l'influence de la chaîne alkyle du cation du liquide ionique (courbes verte et orange), on observe que le potentiel de corrosion et le courant de la branche anodique de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  sont inférieurs au liquide ionique  $[\text{HMIM}][\text{Cl}]$ . Cette différence s'explique par des propriétés de transport supérieures pour le cation 1-méthylimidazolium. En conséquence, la chaîne alkyle affectera le taux de lixiviation en influant sur les propriétés de viscosité et conductivité du liquide ionique.

Pour des raisons de commodité et de confidentialité, les courbes de polarisation des autres métaux ont été effectuées dans le liquide ionique [BMIM][Cl]. Rappelons que les aspects de conductivité ionique et de viscosité seront plus amplement discutés dans le chapitre 4.

La Figure 3.11 présente des courbes de polarisation linéaire à 80°C sur des électrodes d'argent, de palladium, de platine, d'or et de carbone vitreux (GC) immergées dans [BMIM][Cl] en présence de 0,15 mol.L<sup>-1</sup> Ox<sub>1</sub> et 3 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O.



**Figure 3.11 : Courbes de polarisation à 80°C sur des électrodes de platine (Pt), d'or (Au), de palladium (Pd) d'argent (Ag) et de carbone vitreux (GC) à une vitesse de balayage  $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$  dans le milieu [BMIM][Cl] avec 0,15 mol.L<sup>-1</sup> Ox<sub>1</sub> et 3 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O.**

À la différence de l'étude sur l'électrode d'or, le plateau de courant de la branche cathodique est parfaitement défini pour l'argent, le palladium et le platine. Par ailleurs, les plateaux de courant des branches cathodiques ont des densités de courant similaires, conformément à une limitation par le transport de matière en oxydant. Au regard des potentiels de corrosion, il apparaît que le platine et le carbone vitreux ont tous les deux un potentiel de corrosion à 1,17 V vs. Ag/AgCl. Compte-tenu du fait que le carbone vitreux ne peut être dissous électrochimiquement en solution, ce potentiel ne correspond pas à l'oxydation de GC, mais à la décomposition des anions du liquide ionique, c'est-à-dire des chlorures.

En revanche, le potentiel de corrosion de l'électrode d'argent est compris dans les bornes de stabilité électrochimique du liquide ionique. Tout comme l'or, l'argent est lixivié à un état d'oxydation +I et la courbe de polarisation (courbe en gris clair) indique une limitation par le transfert de matière. Ainsi, il est attendu que le taux de lixiviation de Ag soit similaire à celui de Au. Or, dans les mêmes conditions opératoires, le taux de lixiviation de l'argent est près de deux fois inférieurs à celui de l'or (cf. Tableau 3.2). Cette différence peut s'expliquer par une limitation de la solubilité de l'ion argent en milieu chlorures ou d'une limitation par la cinétique de formation des complexes solubles. Tout comme le milieu aqueux, on peut présumer que la formation de chlorure d'argent réduise le taux de lixiviation. Cet aspect sera plus largement discuté dans la section 4.

Enfin, pour le palladium, la branche cathodique indique une limitation par le transfert de matière (cf. courbe violette) et la branche anodique montre une chute de courant au-delà de 0,67 V vs. Ag/AgCl. Cette chute de courant coïncide et intervient à un potentiel légèrement inférieur à celui observé en absence d'eau et d'oxydant (cf. Figure 3.9). Sous les conditions de lixiviation ( $LI/Ox_1/H_2O$ ), le palladium a le plus faible taux de lixiviation. En prenant en considération l'état d'oxydation du palladium (+II), il est attendu que le taux de lixiviation soit deux fois inférieurs à celui de l'or ; or il est cinq fois plus faible que ce dernier (cf. Tableau 3.2). Cette différence peut s'expliquer par le potentiel pris par l'électrode de palladium lorsque la solution est agitée ( $E_{lix} = 0,68$  V vs. Ag/AgCl). Comme il a précédemment été proposé, la création d'oxyde de surface peut diminuer le taux de lixiviation en palladium.

Dans le cas où la limitation serait liée à la formation d'un oxyde de palladium, on peut penser que la présence de chlorures permette de rompre le film de surface. Toutefois, la compétition entre la formation de la couche d'oxyde et la lixiviation du métal peut entraîner une diminution de la cinétique de lixiviation.

On peut également proposer que la limitation soit due à la formation d'un film insoluble ou lié à la cinétique de formation du complexe. Dans le cas de la formation d'un film insoluble, celui-ci constitue un obstacle qui ralentit le processus. En milieu aqueux, la formation de ce film est liée à un domaine de potentiel électrochimique ainsi qu'à un domaine de pH dans lequel le film est plus ou moins stable chimiquement.

Dans le cas présent, le manque d'information (thermodynamique, constante d'équilibre,...) ne permet pas d'estimer les conditions de formation du film. Pour cette raison, dans la section 4 seront discutés plus spécifiquement les effets passivants de l'eau en absence et présence de  $\text{Cl}^-$ .

### 2.2.3. Taux de lixiviation de Ag, Pt, Pd dans [HMIM][Cl]

Il a été observé que la lixiviation de Au était limitée par le transport de matière et qu'elle évoluait suivant la chaîne alkyle du liquide ionique. Pour cette raison, nous avons souhaité déterminer et comparer le taux de lixiviation suivant le cation du liquide ionique :

- pour [HMIM][Cl],  $\tau_{\text{lix}} = 43 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,
- pour [BMIM][Cl],  $\tau_{\text{lix}} = 40 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

Ces résultats sont en bon accord avec les courbes de polarisation de la Figure 3.10. En effet, les propriétés de transport sont supérieures pour [HMIM][Cl] ce qui permet d'accroître la cinétique de lixiviation de l'or. D'autres radicaux alkyles ou cations peuvent être considérés, même si celui-ci présente l'avantage d'être disponible commercialement et d'être le liquide ionique le moins onéreux du marché (tout liquide ionique confondu).

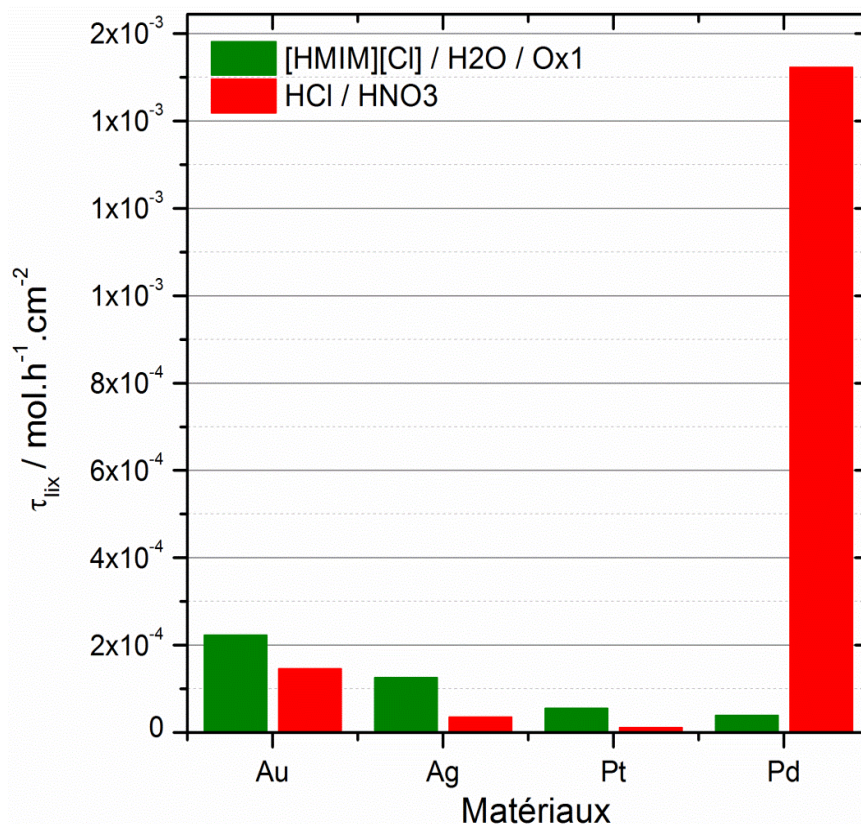
Compte-tenu de l'intérêt de ce liquide ionique, nous avons comparé sur la Figure 3.12 les taux de lixiviation de Au, Pt, Pd et Ag dans :

- [HMIM][Cl]/  $[\text{Ox}_1]$   $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  /  $\text{H}_2\text{O}$   $3 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $80^\circ\text{C}$ ,
- et  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ .

A l'exception du palladium, les métaux sont lixiviés plus efficacement en milieu liquide ionique qu'en milieu eau régale. Cette différence peut, en partie, être expliquée par la température de travail qui est de  $80^\circ\text{C}$  en milieu LI et  $25^\circ\text{C}$  en milieu aqueux.

En conclusion, on constate qu'à l'exception du palladium, les cinétiques de lixiviation ( $\tau_{\text{lix}}$ ) sont comparables et que l'efficacité est sensiblement la même vis-à-vis des différents métaux nobles. Le deuxième aspect, non moins important, est que le cation du liquide ionique influera sur les taux de lixiviation lorsque la limitation sera occasionnée par le transport de matière. En conséquence, nous déterminerons le cation suivant le coût, la disponibilité, la cinétique de lixiviation et la borne de stabilité électrochimique.

À ce stade, il est impossible de conclure, puisque la fenêtre électrochimique, la viscosité, la conductivité évolueront suivant le cation mais également suivant la teneur en eau.



**Figure 3.12 : Taux de lixiviation pour des fils d'or (Au), de platine (Pt), de palladium (Pd) et d'argent (Ag) en milieu [HMIM][Cl] / [Ox<sub>1</sub>X<sub>L</sub>] 0,15 mol.L<sup>-1</sup> / H<sub>2</sub>O 3 mol.L<sup>-1</sup> à 80°C (histogramme vert) et dans le milieu HCl/HNO<sub>3</sub> à 25°C (histogramme rouge).**

#### 2.2.4. Etats d'oxydation des métaux nobles en milieu LI concentré en chlorures

Pour définir l'état d'oxydation des différents métaux nobles, chaque métal a été immergé dans une solution électrolytique sans oxydant et le fil métallique a été maintenu à son potentiel de lixiviation « E<sub>lix</sub> » mesuré dans le milieu [HMIM][Cl] / Ox<sub>1</sub> 0,15 mol.L<sup>-1</sup> / H<sub>2</sub>O 3 mol.L<sup>-1</sup> (cf. Tableau 3.2). La perte de masse et la quantité de charge mises en jeu ont permis de déterminer les états d'oxydation de chaque métal.

Dans le cas du palladium, la mesure potentiostatique à 0,68 V vs. Ag/AgCl indique que Pd est à l'état d'oxydation +II. Conjointement à ce qui a été observé en milieu liquide ionique <sup>[23]</sup> et en milieu aqueux, le palladium doit former un complexe plan carré de type PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Pour l'argent, bien que la nature du complexe n'ait pas été identifiée par spectroscopie UV-visible, il a clairement été établi par coulométrie que l'ion métallique était à un état de valence de +I. Enfin, dans le cas du platine, deux mesures potentiostatiques ont respectivement été réalisées à 1,3 et 0,93 V vs. Ag/AgCl. Le potentiel de 1,3 V vs. Ag/AgCl correspond au potentiel pris par l'électrode au cours de sa lixiviation. À ce potentiel, les espèces  $\text{Cl}^-$  sont oxydées et entraînent simultanément la dégradation du liquide ionique et l'oxydation du platine, ce qui ne permet pas de déterminer la nature de l'ion métallique (état d'oxydation). Tandis qu'au potentiel de 0,93 V vs. Ag/AgCl seule l'oxydation électrochimique du platine a lieu (cf. Figure 3.9) : il a ainsi pu être défini que le platine était à l'état d'oxydation +IV.

**Tableau 3.2 : Potentiels de lixiviation, taux de lixiviation et états d'oxydation pour les métaux nobles Ag, Pd, Pt et Au en milieu liquide ionique chloré.**

	<sup>(1)</sup> $E_{j=0}$ V vs. Ag/AgCl	<sup>(2)</sup> $E_{\text{lix}}$ V vs. Ag/AgCl	<sup>(3)</sup> $\tau_{\text{lix}} * 10^{-4}$ $\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$	<sup>(4)</sup> $E_{\text{électrodis}}$ V vs. Ag/AgCl	<sup>(5)</sup> $n_{e^-}$	Etat d'oxydation du métal à $E_{\text{électrodis}}$
<b>Ag</b>	-0,16	0,18	1,25	0,2	1	+I
<b>Pd</b>	0,29	0,68	0,39	0,7	2	+II
<b>Pt</b>	0,63	1,29	0,55	1,3	5,5	-
				0,93	4	+IV
<b>Au</b>	0,27	0,83	2,22	0,83	1	+I

(1)  $E_{j=0}$  : potentiel de corrosion à 80°C dans [BMIM][Cl] sec (cf. Figure 3.9).

(2)  $E_{\text{lix}}$  : potentiel de lixiviation à 80°C sous agitation dans [HMIM][Cl] /  $\text{Ox}_1$  0,15 mol.L<sup>-1</sup> / H<sub>2</sub>O 3 mol.L<sup>-1</sup>.

(3)  $\tau_{\text{lix}}$  : Taux de lixiviation à  $E_{\text{lix}}$  (cf. Figure 3.12).

(4)  $E_{\text{électrodis}}$  : potentiel appliqué pour la dissolution électrochimique du métal.

(5)  $n_{e^-}$  : Nombre d'électrons échangés par atome de métal dissous à  $E_{\text{électrodis}}$ .



### **3. Lixiviation des métaux de transition Cu, Ni et Co en présence de chlorures**

Comme il a été souligné précédemment, les métaux qui constituent les déchets électroniques sont variables en nature et composition (cf. Chapitre 1 section 1.1). Bien qu'il ne soit pas envisageable d'étudier l'ensemble des composés au cours de ce seul projet, il est possible d'étudier les métaux communément rencontrés dans les DEEE et ceux qui sont le plus fréquemment alliés aux métaux précieux. Sachant que l'or est le métal que nous souhaitons plus spécifiquement récupérer, nous étudierons le cobalt et le nickel qui sont des alliages fréquemment rencontrés en microélectronique. Par ailleurs, la matrice du déchet est souvent constituée de cuivre. Ainsi, le cuivre, le cobalt et le nickel seront, comme les métaux nobles, étudiés vis-à-vis du système lixiviant. Enfin, soulignons que le fer a été étudié au cours du chapitre 2 (cf. section 2.4.3.a) ; de ce fait, il ne sera pas traité dans cette partie.

#### **3.1. Aspects bibliographiques en milieu liquide ionique**

À la différence des métaux nobles, les études électrochimiques de Cu, Ni et Co n'ont pas été exclusivement réalisées pour l'électrodéposition des métaux. Quelques travaux se sont intéressés à la corrosion et au comportement conjugué des chlorures et de l'eau en milieu liquide ionique.

##### **3.1.1. Cuivre**

Le cuivre est largement utilisé dans les applications industrielles et plus spécifiquement dans l'industrie du semi-conducteur. Ainsi, il a été intensivement étudié pour différents types de liquides ioniques. Initialement les chloro-aluminates<sup>[30]</sup>, puis des liquides ioniques concentrés en chlorures tels que [EMIM][Cl][BF<sub>4</sub>]<sup>[31]</sup> ou [Ch][Cl]<sup>[25]</sup>. Des dépôts électrochimiques de cuivre ont également été réalisés à partir de sels métalliques (CuCl et CuCl<sub>2</sub>) dans les liquides ioniques [EMIM][DCA] ou [EMIM][TFSI]<sup>[32]</sup>. Toutes ces études indiquent que le cuivre est réductible à l'état métallique et qu'il est oxydable en Cu(I) et Cu(II).

Abbott et al. <sup>[25]</sup> rapportent que dans [Ch][Cl], le potentiel standard du couple Cu/CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> est à -0,4 V vs. Ag et celui du couple CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>/CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> à 0,45 V vs. Ag. Chen et al. <sup>[32]</sup> observent des variations de ces potentiels suivant l'anion du liquide ionique et notent que le potentiel d'oxydation du cuivre métallique croît suivant l'anion, tel que :



Ils expliquent ce phénomène par la diminution de la basicité du LI. En somme, la diminution du caractère coordinant de l'anion provoque une augmentation du potentiel auquel le cuivre sera dissous électrochimiquement. Enfin, une publication récente fait état de la corrosion du cuivre en présence de Cl<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O dans [BMIM][BF<sub>4</sub>] <sup>[33]</sup>. Ces travaux ont conclu que la présence de H<sub>2</sub>O entraînait une augmentation de la corrosion.

### 3.1.2. Cobalt

Différents auteurs ont étudié l'électrodéposition de cobalt et d'alliages de cobalt à partir de liquides ioniques chloro-aluminates <sup>[34-36]</sup>. Ces travaux montrent que le cobalt ne peut pas être déposé lorsque le liquide ionique présente des chlorures libres en solution. La présence de Cl<sup>-</sup> libres entraîne la formation de complexes métalliques de type CoCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ces espèces ne peuvent pas être réduites avant d'atteindre la limite de stabilité électrochimique du liquide ionique <sup>[37]</sup>. Les mêmes observations ont été faites dans les liquides ioniques [BPy][Cl] <sup>[38]</sup> (chlorure de butylpyridinium) et [BMIM][Cl] <sup>[39]</sup>. En revanche, lorsque la concentration en CoCl<sub>2</sub> excède 33 %<sub>mol</sub>, des changements de spéciation permettent de déposer le cobalt en milieu chlorure. Dans les liquides ioniques sans chlorures, comme [BMIM][NTf<sub>2</sub>] <sup>[39]</sup>, du cobalt a pu être déposé à partir d'un sel de type CoCl<sub>2</sub>. Ceci est attribué à la faible puissance de coordination des anions NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> en comparaison des anions Cl<sup>-</sup>.

Enfin, soulignons qu'un pic de dissolution électrochimique du cobalt a été observé à 0 V vs. Co/Co(II) dans le liquide ionique [BMIM][Cl] <sup>[39]</sup>.

### 3.1.3. Nickel

Tout comme les autres métaux, l'électrodéposition de nickel a été étudiée dans les liquides ioniques chloro-aluminates <sup>[40, 41]</sup>.

Le dépôt électrochimique de nickel n'est pas réalisable lorsque le liquide ionique contient des chlorures libres. La présence des  $\text{Cl}^-$  libres entraîne la formation de complexes métalliques de type  $\text{NiCl}_4^{2-}$  (comme le cobalt). Ces espèces sont suffisamment stables pour empêcher leur réduction dans la fenêtre de stabilité électrochimique du liquide ionique <sup>[42]</sup>. Dans le cas où il n'y a pas de  $\text{Cl}^-$  libres, le nickel a été déposé à partir de 0,4 V vs. Al et oxydé en  $\text{Ni}^{2+}$  à partir de 0,8 V vs. Al. Abbott et al. <sup>[43, 44]</sup> ont également déposé du nickel dans les eutectiques  $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ -urée ou  $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ -EG (Ethylène Glycol).

Par ailleurs, le nickel métallique a été déposé à partir du sel  $\text{NiCl}_2$  dans les liquides ioniques  $[\text{EMI}][\text{DCA}]$  <sup>[42, 45]</sup> et  $[\text{BMIM}][\text{TFSA}]$  <sup>[46]</sup>. Dernièrement Huang et al. <sup>[47]</sup> ont étudié le dépôt de Ni(II) dans  $[\text{BMP}][\text{DCA}]$  ; ils observent que, suite à l'électroréduction de Ni(II) en Ni(0) sur une électrode de carbone vitreux (-1,7 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), l'oxydation du dépôt a lieu à un potentiel voisin de -0,6 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . La même observation a notamment été faite par Abbott et al. <sup>[43]</sup>. Toutefois, ils observent que, suivant la nature de l'eutectique, le potentiel d'oxydation du nickel est variable. Par ailleurs, ils soulignent que le cation Ni(II) n'est pas stable sous forme libre ou hydratée, mais plutôt sous la forme  $\text{NiCl}_3^-$ .

### 3.2. Résultats et discussion

La Figure 3.13 représente les courbes de polarisation réalisées à 80°C sur des électrodes de cuivre, de cobalt et de nickel immergées dans  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  (Figure 3.13A), avec 0,15 mol.L<sup>-1</sup> d'Ox<sub>1</sub> et 3 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O (Figure 3.13B).

En absence d'oxydant et pour cette faible vitesse de balayage ( $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$ ), il est possible de définir les potentiels de corrosion de chacun des métaux. Tout d'abord, on observe que les potentiels de corrosion des métaux dans  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ , décroissent tels que :

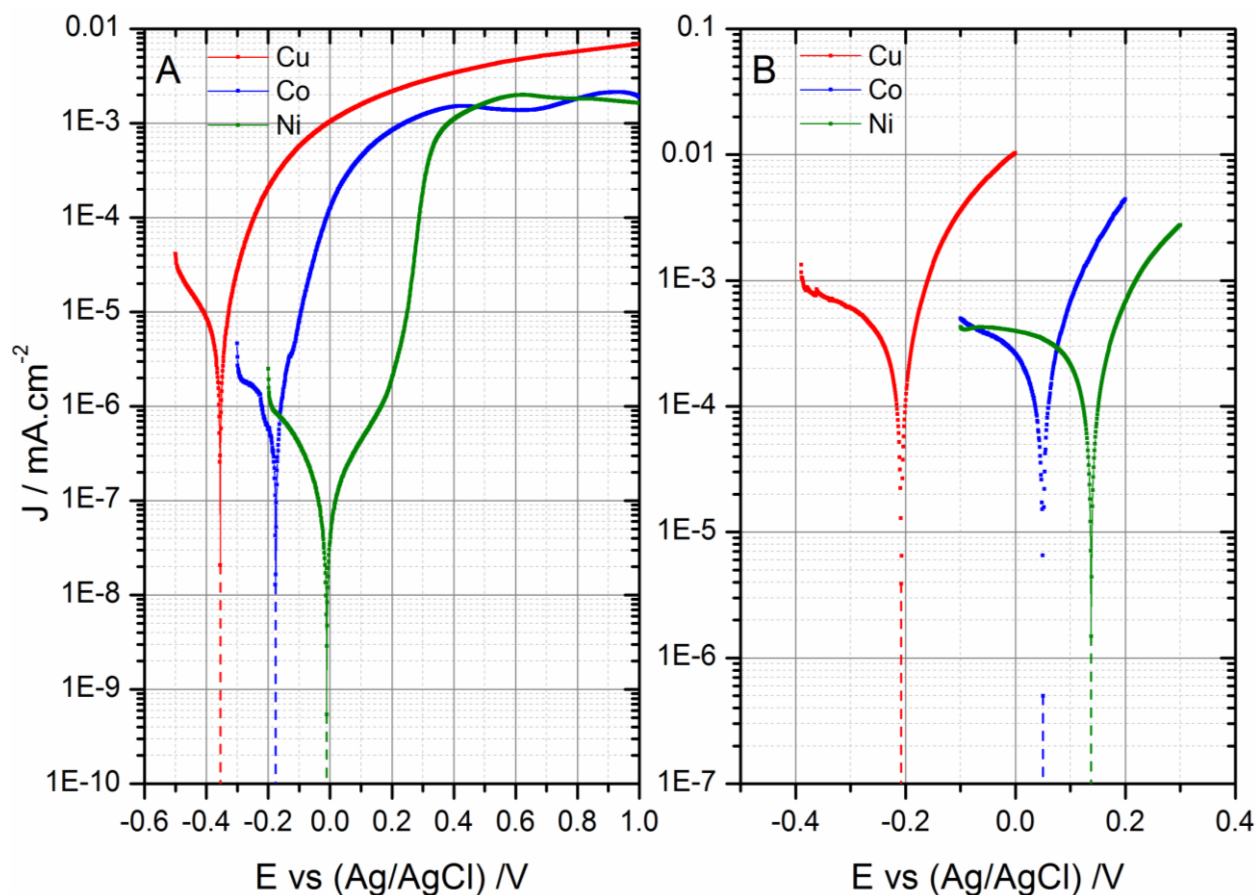
$$\text{Ni} (E_{j=0} = 0 \text{ V vs. Ag/AgCl}) > \text{Co} (E_{j=0} = -0,17 \text{ V}) > \text{Cu} (E_{j=0} = -0,35 \text{ V})$$

Ensuite, il apparaît qu'à la différence du cuivre et du cobalt, la dissolution électrochimique du nickel induit une surtension anodique de 200 mV.

Enfin, on constate un bon accord entre les potentiels de corrosion mesurés et ceux de la littérature. Le cuivre se corrode à -0,35 V vs. Ag/AgCl, tandis que Abbott et al. <sup>[25]</sup> rapportent l'oxydation du cuivre en Cu(I) à -0,4 V vs. Ag dans  $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ .

Dans ce travail, l'oxydation du nickel se fait à 0 V vs. Ag/AgCl, soit -0,6 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , valeur mesurée par Huang et al. <sup>[47]</sup> dans [BMP][DCA].

Pour le cobalt, l'utilisation d'une pseudo référence (Co/Co(II) sur platine) ne permet pas de comparer précisément  $E_{j=0}$  avec la littérature. En revanche, comme Schaltin et al. <sup>[39]</sup> nous trouvons la même différence entre le potentiel d'oxydation du cobalt et la limite anodique du liquide ionique [BMIM][Cl].



**Figure 3.13 : Courbes de polarisation à 80°C sur des électrodes de cuivre (Cu), de cobalt (Co), et de nickel (Ni) à une vitesse de balayage  $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$  dans le milieu [BMIM][Cl] sec (figure A), soit dans [BMIM][Cl],  $0,15 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Ox}_1\text{X}_L$  et  $3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  (figure B).**

Parallèlement, la Figure 3.13B nous informe sur le potentiel de lixiviation des métaux dans la solution [BMIM][Cl] /  $\text{Ox}_1\text{X}_L$  /  $\text{H}_2\text{O}$ . En absence d'agitation de la solution, les potentiels de lixiviation sont de -0,21 V vs. Ag/AgCl pour le cuivre, 0,05 V vs. Ag/AgCl pour le cobalt et 0,13 V vs. Ag/AgCl pour le nickel. Lorsque la solution est agitée, le transport de matière produit le déplacement de  $E_{\text{lix}}$  vers des potentiels plus positifs.

Ce déplacement du potentiel et la présence d'un plateau de courant pour la branche cathodique, indiquent une limitation par le transport de matière de l'oxydant « Ox<sub>1</sub> ».

Sachant que les potentiels de lixiviation des métaux évoluent en fonction de l'agitation, il est nécessaire de distinguer le cas où la solution est, ou n'est pas agitée. Ainsi,  $E_{\text{lix}}$  est le potentiel mesuré dans les conditions réelles de lixiviation, donc sous agitation de la solution (cf. Tableau 3.3). Afin de définir l'état d'oxydation des ions métalliques dans les conditions de lixiviation, les métaux ont été dissous électrochimiquement au potentiel  $E_{\text{lix}}$ .

Ainsi le Tableau 3.3 distingue :

- le potentiel de corrosion,  $E_{j=0}$  mesuré en absence d'oxydant,
- le potentiel de lixiviation,  $E_{\text{lix}}$  (conditions réelles de lixiviation),
- le potentiel de dissolution électrochimique  $E_{\text{électrodis}}$  pour définir la valence des ions métalliques.

Après dissolution électrochimique des métaux aux potentiels  $E_{\text{électrodis}}$ , la perte de masse et la quantité de charge mises en jeu ont permis de déterminer les états d'oxydation du cuivre, du cobalt et du nickel, qui sont respectivement de +I, +II et +II.

**Tableau 3.3 : Potentiels de corrosion, taux de lixiviation et états d'oxydation du cuivre (Cu), du cobalt (Co) et du nickel (Ni) en milieu liquide ionique avec des chlorures.**

	(1) $E_{j=0}$ V vs. Ag/AgCl	(2) $E_{\text{lix}}$ V vs. Ag/AgCl	(3) $\tau_{\text{lix}} * 10^{-4}$ mol.h <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup>	(4) $E_{\text{électrodis}}$ V vs. Ag/AgCl	(5) $n_{e^-}$	Etat d'oxydation du métal à $E_{\text{électrodis}}$
<b>Cu</b>	-0,35	-0,08	2,1	-0,1	1	+I
<b>Co</b>	-0,17	0,18	1,1	0,2	2	+II
<b>Ni</b>	0	0,25	1,2	0,25	2	+II

(1)  $E_{j=0}$  : potentiel de corrosion à 80°C dans [BMIM][Cl] sec (cf. Figure 3.13A)

(2)  $E_{\text{lix}}$  : potentiel de lixiviation à 80°C sous agitation dans [HMIM][Cl] / Ox<sub>1</sub>X<sub>L</sub> 0,15 mol.L<sup>-1</sup> / H<sub>2</sub>O 3 mol.L<sup>-1</sup>.

(3)  $\tau_{\text{lix}}$  : Taux de lixiviation à  $E_{\text{lix}}$ .

(4)  $E_{\text{électrodis}}$  : potentiel appliqué pour la dissolution électrochimique du métal.

(5)  $n_{e^-}$  : Nombre d'électrons échangés par atome de métal dissous à  $E_{\text{électrodis}}$ .

Conjointement à ce qui a été observé en milieu liquide ionique <sup>[23]</sup>, on peut supposer que le cobalt et le nickel doivent former des complexes plan carrés de type  $\text{NiCl}_4^{2-}$  <sup>[37]</sup> et  $\text{CoCl}_4^{2-}$  <sup>[37, 39]</sup>. Compte-tenu des états d'oxydation de chaque métal et d'une limitation par le transport de matière, il est compréhensible que le taux de lixiviation du cuivre soit similaire à celui de l'or et deux fois supérieurs à celui du cobalt et du nickel.

## **4. Comportement anodique des métaux : influence de l'eau et des chlorures**

Dans la littérature, l'influence de l'eau en milieu liquide ionique est souvent traitée vis-à-vis de la fenêtre de stabilité électrochimique et des propriétés de viscosité et conductivité. Il a été observé que l'ajout d'une faible quantité d'eau pouvait d'une part altérer les propriétés de transport en abaissant la viscosité du liquide ionique et en augmentant sa conductivité et d'autre part diminuer la fenêtre de stabilité électrochimique <sup>[12]</sup>. Ces aspects sont primordiaux et seront discutés dans le chapitre suivant. À ce jour, bien que le comportement des métaux en solution aqueuse soit bien défini et prédictible, celui en milieu liquide ionique avec ou sans eau ne l'est pas. Or, dans un contexte industriel où la cinétique de lixiviation est un enjeu majeur, des phénomènes de passivation pourraient être rédhibitoires ou extrêmement contraignants pour l'utilisation de certains liquides ioniques. Ainsi, cette partie traitera de la résistance à la corrosion des métaux dans des liquides ioniques concentrés en  $\text{H}_2\text{O}$ , avec ou sans  $\text{Cl}^-$ .

### **4.1. Considérations bibliographiques de la corrosion et de la passivation en milieu aqueux <sup>[20]</sup>**

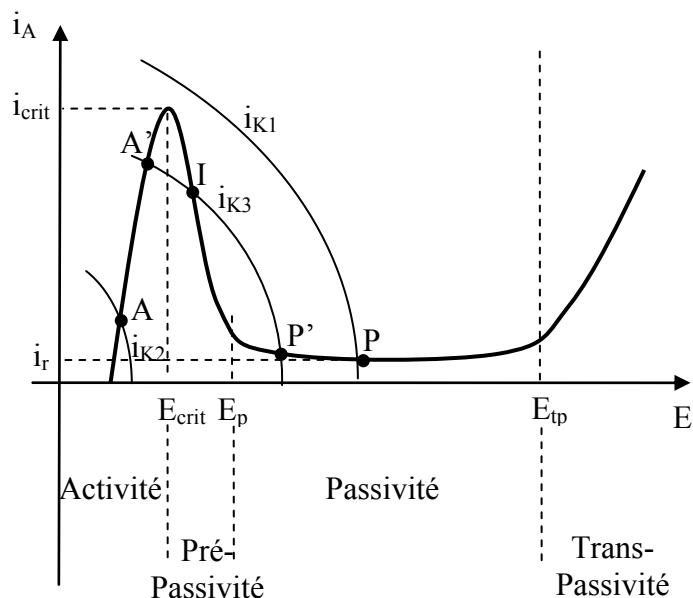
La corrosion est un phénomène qui désigne l'oxydation d'un matériau due à une attaque chimique. Afin de ralentir ces phénomènes, de nombreux travaux sont faits sur les mécanismes d'amorçage et de propagation de la corrosion. Dans la majorité des cas, il est question de ralentir considérablement ce phénomène par la formation d'un film protecteur appelé couche passive.

Ce film peut se présenter sous la forme d'un oxyde, hydroxyde, hydrure ou sel, qui peut selon les cas, former une couche poreuse, non poreuse ou former un film compact insoluble, constituant un obstacle à la progression du processus. La formation de ce film est liée à un domaine de potentiel électrochimique ainsi qu'à un domaine de pH dans lequel le film est plus ou moins stable. Bien qu'il soit aisé de comprendre que l'apparition d'un film puisse ralentir les processus de transfert de charge et de matière à l'interface métal-solution, il est toujours difficile de définir avec exactitude les mécanismes de formation de ces films.

Comme il a été souligné dans le chapitre précédent, lorsque le métal est actif (absence d'un film passif), sa surface est le siège d'une réaction anodique (A) et cathodique (K). La réaction de corrosion résulte d'un courant anodique ( $i_A$ ) et cathodique ( $i_K$ ) dont la somme est nulle. Le potentiel, pris par l'électrode constituée du matériau étudié, définit le potentiel mixte ou de corrosion «  $E_c$  » et se traduit par le passage d'ions métalliques en solution.

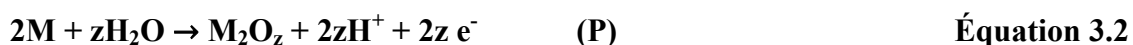
Parfois, la réaction n'est qu'une réaction globale et peut se décomposer en plusieurs réactions intermédiaires (présence d'espèces adsorbées), qui peuvent conduire à la formation d'un oxyde ou d'un hydroxyde stable. Si ces espèces forment, à la surface du métal, un film suffisamment compact, appelé film passif, les vitesses de dissolution anodique peuvent s'en trouver considérablement ralenties, conduisant au phénomène dit de passivation. L'existence de ces formes oxydées stables en milieu aqueux peut être prévue par les diagrammes potentiel/pH de Pourbaix <sup>[28]</sup>. Cependant, leurs caractères protecteurs relèvent de facteurs structuraux et cinétiques qui échappent à l'interprétation thermodynamique directe. Le problème pratique consiste à déterminer les conditions de formation et de stabilité du film protecteur. Bien que les espèces constituant le film puissent être considérées comme chimiquement stables dans le milieu aqueux environnant, il faut noter que le système métal/film/solution est très éloigné d'un état d'équilibre. Un état stationnaire est cependant atteint lorsque le phénomène de passivité réduit suffisamment les cinétiques de dissolution. Il en résulte que le film passif doit être considéré comme en évolution permanente, sa dissolution équilibrant constamment sa reconstitution. Généralement et contrairement à notre objectif, le but est de déterminer les conditions pratiques de passivation d'un métal ou d'un alliage afin de réduire les phénomènes de corrosion. Pour cela, la connaissance de la courbe de polarisation anodique ( $i_A = f(E)$ ) est indispensable. En effet, cette courbe traduit la densité de courant anodique suivant le potentiel du métal et permet de mieux qualifier les réactions qui se déroulent à l'interface métal-solution.

Par ailleurs, le pouvoir oxydant représente un aspect important qui conditionne le point de fonctionnement et donc la vitesse de corrosion du métal ou alliage, comme l'illustre la Figure 3.14 :



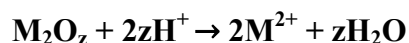
**Figure 3.14 : Traduction électrochimique des phénomènes de passivité représentant la densité de courant anodique ( $i_A$ ) suivant le potentiel ( $E$ ) pour trois courants cathodiques distincts ( $i_{K1}$ ,  $i_{K2}$  et  $i_{K3}$ ). Les courants  $i_k$  représentent chacun la symétrie de courbe individuelle de polarisation cathodique.**

On observe que le potentiel se déplace du domaine actif au domaine passif ou transpassif dans le cas d'un milieu fortement oxydant. Dans une solution, le point de fonctionnement du métal ou alliage sera à la fois conditionné par la courbe de polarisation anodique, ainsi que par le pouvoir oxydant de la solution. La Figure 3.14 définit plusieurs zones et points de fonctionnement qui détermineront le courant de corrosion. Il est également intéressant de considérer le potentiel de pic «  $E_{crit}$  » où l'on observe un courant anodique maximum. Ce potentiel représente la transition entre l'état actif ( $E_{crit} < E_{m\acute{e}tal}$ ) correspondant à la dissolution du métal (cf. point A) et le domaine pré-passif ( $E_{crit} < E_{m\acute{e}tal} < E_p$ ) qui définit l'apparition d'un film passivant, tel que :





Cette réaction de passivation se déroule simultanément avec celle de dissolution du métal. Lorsque le potentiel augmente ( $E_{\text{métal}} > E_p$ ), un film passivant stationnaire et protecteur s'établit où seul subsiste un courant résiduel ( $i_r$ ). La densité de courant reste constante, ce qui signifie que l'alliage métallique ou le métal se passive spontanément dans le milieu considéré. Dans cet état stationnaire, les réactions se déroulant à l'interface substrat métallique/couche passive sont identiques aux deux précédentes et à l'interface couche passive/solution, la réaction traduisant la dissolution de la couche passive est de type :



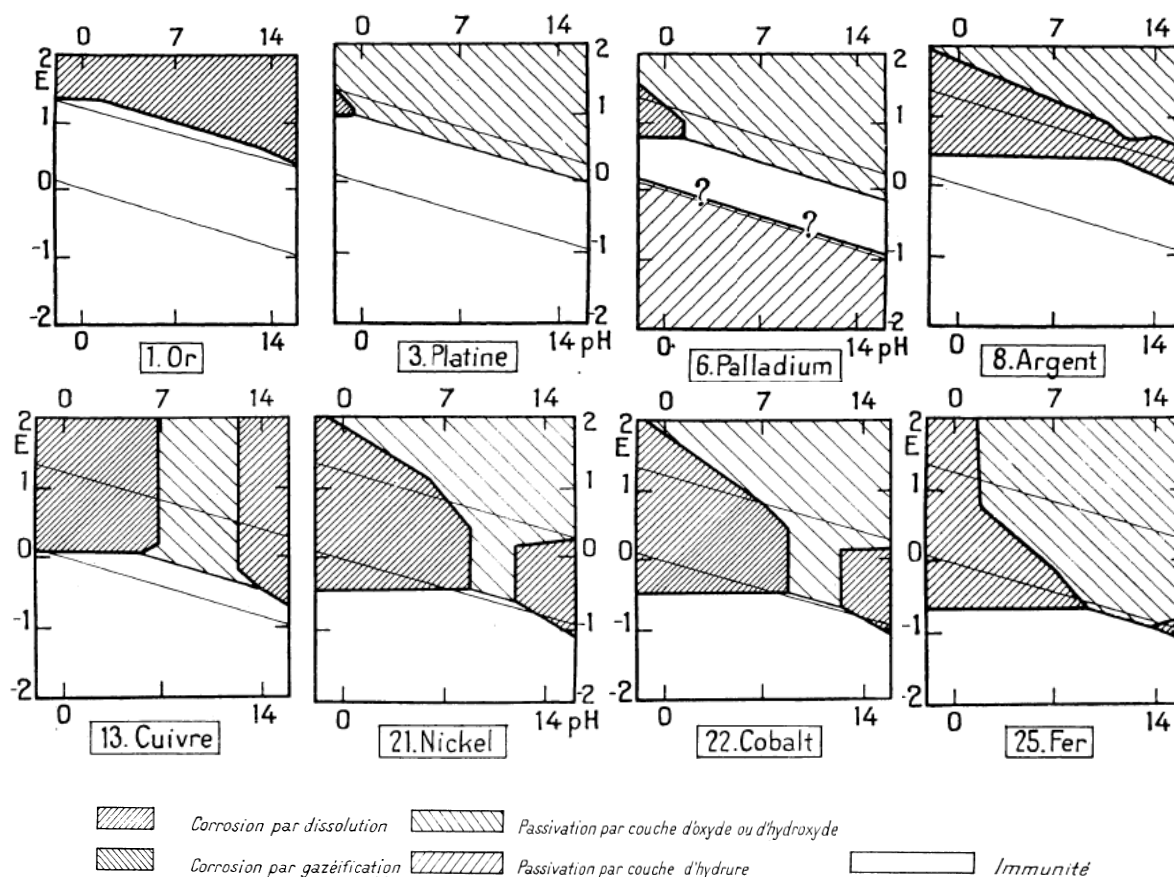
**Équation 3.3**

Enfin, au-delà de  $E_{tp}$  la densité de courant augmente à nouveau et on accède à une zone de transpassivité, où la couche oxydée redevient moins protectrice. Selon la position relative des courbes élémentaires de polarisation des réactions anodique et cathodique, trois cas peuvent se présenter (cf. Figure 3.14) :

- Pour la courbe de polarisation cathodique  $ik_1$ , il n'existe pas d'état actif stable et le film passif sera la forme stable (point de fonctionnement P).
- Pour la courbe de polarisation cathodique  $ik_2$ , il n'existe pas d'état passif stable et le métal se dissout (point de fonctionnement A).
- Pour la courbe de polarisation cathodique  $ik_3$ , il existe un état passif métastable ( $P'$ ), un état actif stable ( $A'$ ) et un état pré-passif instable (I).

Il est intéressant de définir le point de fonctionnement qui correspond à la situation où les mécanismes de passivation prennent le pas sur ceux de dissolution ( $E_{\text{crit}}$ ,  $i_{\text{crit}}$ ). En outre,  $i_{\text{crit}}$  revêt d'une importance pratique considérable. Il représente la densité de courant limite où le métal est à l'état actif.

Le caractère oxydable doit être approfondi car la notion de noblesse thermodynamique ne prend pas en considération le caractère passivable ou non du métal. En milieu aqueux, un métal est d'autant plus noble que la surface commune à son domaine d'immunité présente ou non une partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau (cf. Figure 3.15). Par contre, si on parle de noblesse pratique, immunité et passivation seront prises en considération. Dans ce cas, et en faisant abstraction des facteurs cinétiques et en supposant que les films passivants sont parfaitement protecteurs, on observe que l'ordre de noblesse est fortement bouleversé (cf. Figure 3.15). Ce diagramme met en exergue l'anoblissement considérable que la passivation confère aux métaux.



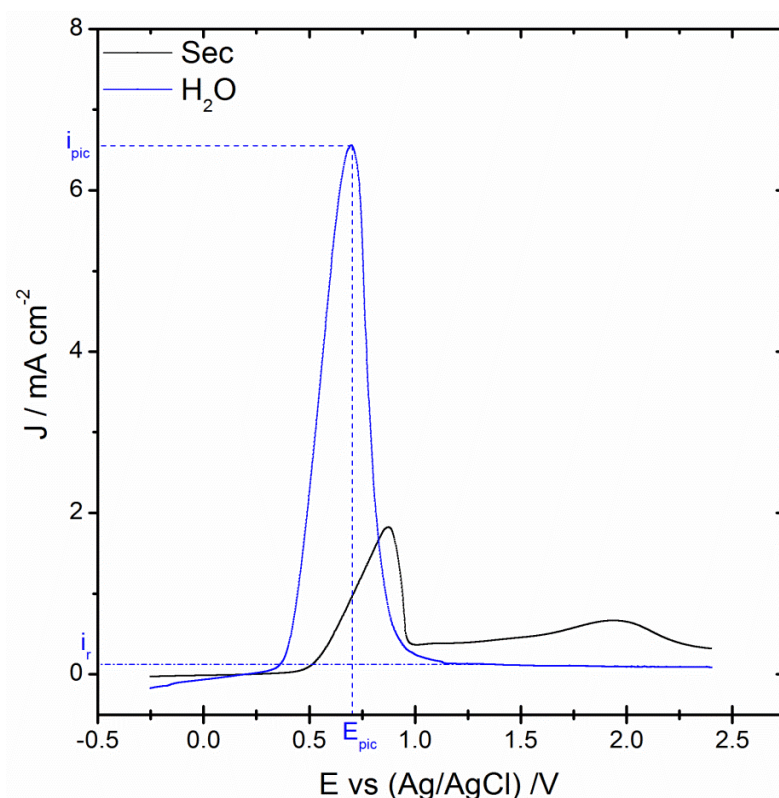
## 4.2. Résultats et discussion

Le procédé hydrométallurgique doit être utilisable en milieu humide, dans les conditions de température et de pression de l'air variable. Ainsi, la présence de  $O_2$  et  $H_2O$ , peut être oxydante et passivante pour les métaux. Dans une application où la cinétique de lixiviation définit la rentabilité économique, il faudra tenir compte des réactions chimiques et électrochimiques mises en jeu à l'interface métal-solution. Soulignons que nous distinguerons le phénomène de passivation de la passivité. La réaction de passivation constitue l'action conférant à un matériau une passivité plus ou moins parfaite, tandis que la passivité sera employée pour définir l'état d'un matériau dont la corrosion est empêchée par la modification de sa surface.

### 4.2.1. Influence de l'eau

La Figure 3.8 correspond à une courbe de polarisation effectuée sur une électrode de cuivre immergée à 80°C dans le liquide ionique [BMIM][HSO<sub>4</sub>]. Ce liquide ionique a été choisi parce qu'il bénéficie d'une importante borne anodique ( $E_a = 2,3$  V vs. Ag/AgCl sur une électrode de GC).

Tout d'abord, en absence d'eau (courbe noire), on observe un courant d'oxydation à partir de 0,5 V vs. Ag/AgCl et celui-ci précède une chute du courant à 1 V vs. Ag/AgCl. Au-delà de ce potentiel, il subsiste un courant d'oxydation résiduel que l'on notera «  $i_r$  ». Parallèlement, l'introduction de 3 %<sub>wt</sub> d'eau (environ 40 %<sub>mol</sub> d'eau) entraîne un déplacement du courant d'oxydation vers les potentiels cathodiques et une diminution du courant résiduel «  $i_r$  ».



**Figure 3.16 : Polarisation anodique à 2 mV.s<sup>-1</sup> d'une électrode de cuivre immergée à 80°C dans le liquide ionique [BMIM][HSO<sub>4</sub>] avec une fraction résiduelle d'eau (courbe noire) et 3 %<sub>wt</sub> d'eau (courbe bleue).**

L'allure des courbes est caractéristique d'un phénomène de passivation à la surface de l'électrode de cuivre.

La présence d'un phénomène de passivation dans le liquide ionique dit « sec », peut être expliquée par la présence d'eau résiduelle inhérente au procédé de séchage ( $< 100\text{ppm}$ ). Soulignons que la nature de la couche d'oxyde peut être différente suivant la teneur en eau.

Si on ne considère que la transition active-passive ( $E_{\text{crit}}$ ), l'aptitude à la passivation anodique est d'autant plus grande que le courant critique de passivation est faible. C'est de cette façon que certaines nuances d'aciers ont été classées en milieu acide non chloruré <sup>[20]</sup>, bien qu'en pratique on préfère évaluer la perte de masse pour un temps d'exposition prédéfini. Ainsi, le Tableau 3.4 rassemble les valeurs du courant résiduel ( $i_r$ ), du courant de pic ( $i_{\text{pic}}$ ) et du potentiel de pic ( $E_{\text{pic}}$ ) pour le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le cobalt (Co) et l'argent (Ag).

**Tableau 3.4 : Valeurs obtenues à partir des courbes de polarisation anodique à  $2\text{ mV.s}^{-1}$  et  $80^\circ\text{C}$  dans le liquide ionique [BMIM][HSO<sub>4</sub>] avec une fraction résiduelle d'eau ( $< 100\text{ ppm}$ ) et  $3\text{ \%}_{\text{wt}}$  d'eau pour le cuivre, le nickel, le cobalt et l'argent.**

Matériaux	$E_{\text{crit}} / \text{V vs. Ag/AgCl}$		$i_r / \text{mA.cm}^{-2}$		$i_{\text{pic}} / \text{mA.cm}^{-2}$	
	Sans H <sub>2</sub> O	Avec H <sub>2</sub> O	Sans H <sub>2</sub> O	Avec H <sub>2</sub> O	Sans H <sub>2</sub> O	Avec H <sub>2</sub> O
<b>Cu</b>	0,88	0,70	0,359	0,104	1,81	6,55
<b>Ni</b>	0,55	0,35	0,138	0,042	0,26	0,61
<b>Co</b>	0,37	0,20	0,146	0,058	0,36	1,04
<b>Ag</b>	0,99	0,74	1,01	0,670	3,5	4,23

Pour évaluer l'aptitude à la passivation anodique dans [BMIM][HSO<sub>4</sub>], nous avons considéré le courant résiduel en présence d'eau. Celui-ci croît suivant les matériaux, tel que :

$$\text{Ni} (i_r = 42 \mu\text{A.cm}^{-2}) \approx \text{Co} (i_r = 58) > \text{Cu} (i_r = 104) > \text{Ag} (i_r = 670)$$

Ainsi, le nickel et le cobalt se passivent plus aisément que l'argent et le cuivre. Parallèlement, on observe que le potentiel  $E_{\text{crit}}$ , qui définit la transition active passive, est dans l'ordre inverse du courant résiduel et décroît tel que :

$$\text{Ag} (E_{\text{crit}} = 0,74 \text{ V vs. Ag/AgCl}) > \text{Cu} (E_{\text{crit}} = 0,70) > \text{Ni} (E_{\text{crit}} = 0,35) > \text{Co} (E_{\text{crit}} = 0,20)$$

Ainsi, la zone d'immunité des matériaux suit la noblesse pratique établie en milieu aqueux. À la différence de la noblesse thermodynamique, elle ne prend pas seulement en compte la zone d'immunité du métal mais également la zone de passivation de celui-ci.

Les courbes obtenues sur les matériaux d'or, de palladium et de platine ne présentent pas de pics de courant, mais un plateau de courant (inférieur à  $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ) à hauts potentiels (au-delà de 1 V vs. Ag/AgCl). Ces courbes sont similaires à celles obtenues sur l'électrode d'or en milieu [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (cf. Figure 3.7A). On peut supposer que ce courant est représentatif de monocouches d'oxygène sur les métaux nobles (Pt, Au et Pd).

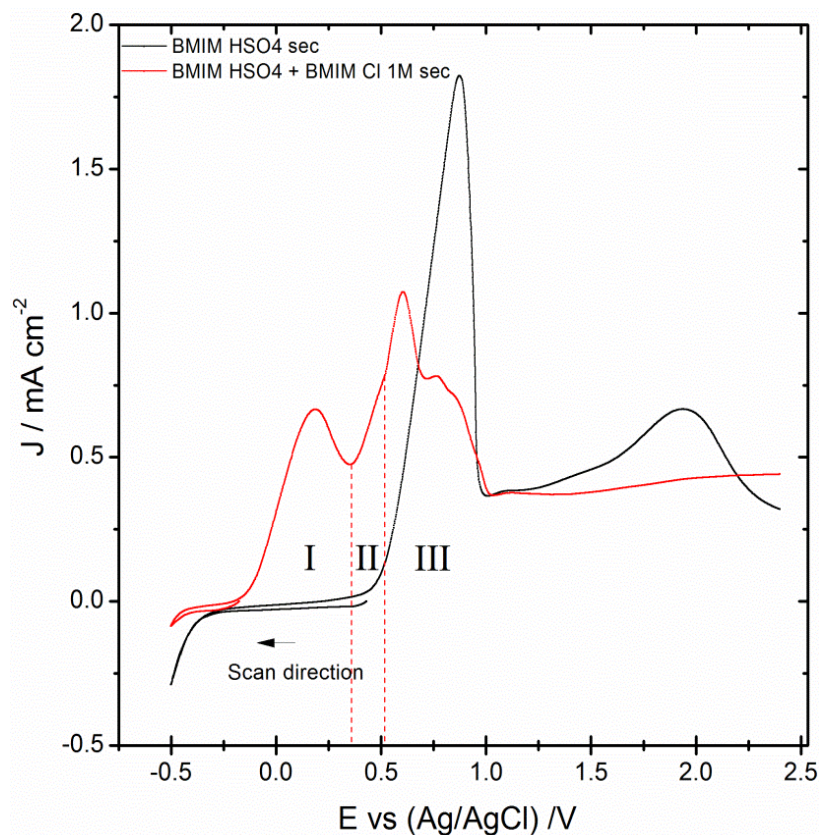
#### 4.2.2. Influence des espèces chlorures en absence et présence d'eau

De manière générale, plusieurs facteurs peuvent entraîner la rupture du film passif, le potentiel métal-solution, le pH de la solution, la température mais aussi la présence de chlorures. Ce dernier aspect nous intéresse plus spécifiquement car nous souhaitons définir le rôle et l'impact des Cl<sup>-</sup> et de l'eau vis-à-vis de la passivation et de la corrosion des métaux. Il est connu que la présence d'ions chlorure a tendance à favoriser les réactions de destruction du film passif en milieu aqueux au détriment des réactions participant à sa construction.

La Figure 3.17 correspond à deux voltampérogrammes réalisés à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $80^\circ\text{C}$  sur une électrode de cuivre immergée dans [BMIM][HSO<sub>4</sub>] sec (courbe noire) et  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de [BMIM][Cl] (courbe rouge). En présence de chlorures, le voltampérogramme rouge présente trois zones spécifiques. Les zones « I » et « II » que l'on attribue à la dissolution de Cu(0) en Cu(I) et de Cu(I) en Cu(II), conformément aux travaux de Abbott et al. <sup>[25]</sup>. Dans ces travaux, ils rapportent que dans [Ch][Cl], le couple Cu(0)/Cu(I) est à  $-0,4 \text{ V vs. Ag}$  et le couple Cu(I)/Cu(II) à  $0,45 \text{ V vs. Ag}$ .

Au-delà de  $0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , on observe la zone III pour laquelle on constate un pic d'oxydation qui précède une diminution du courant. Cette diminution peut, au vu de la courbe

correspond à la solution exempte de chlorures (courbe noire), être attribuée à un phénomène de passivation dû à la présence d'eau résiduelle au sein du liquide ionique (< 100 ppm).

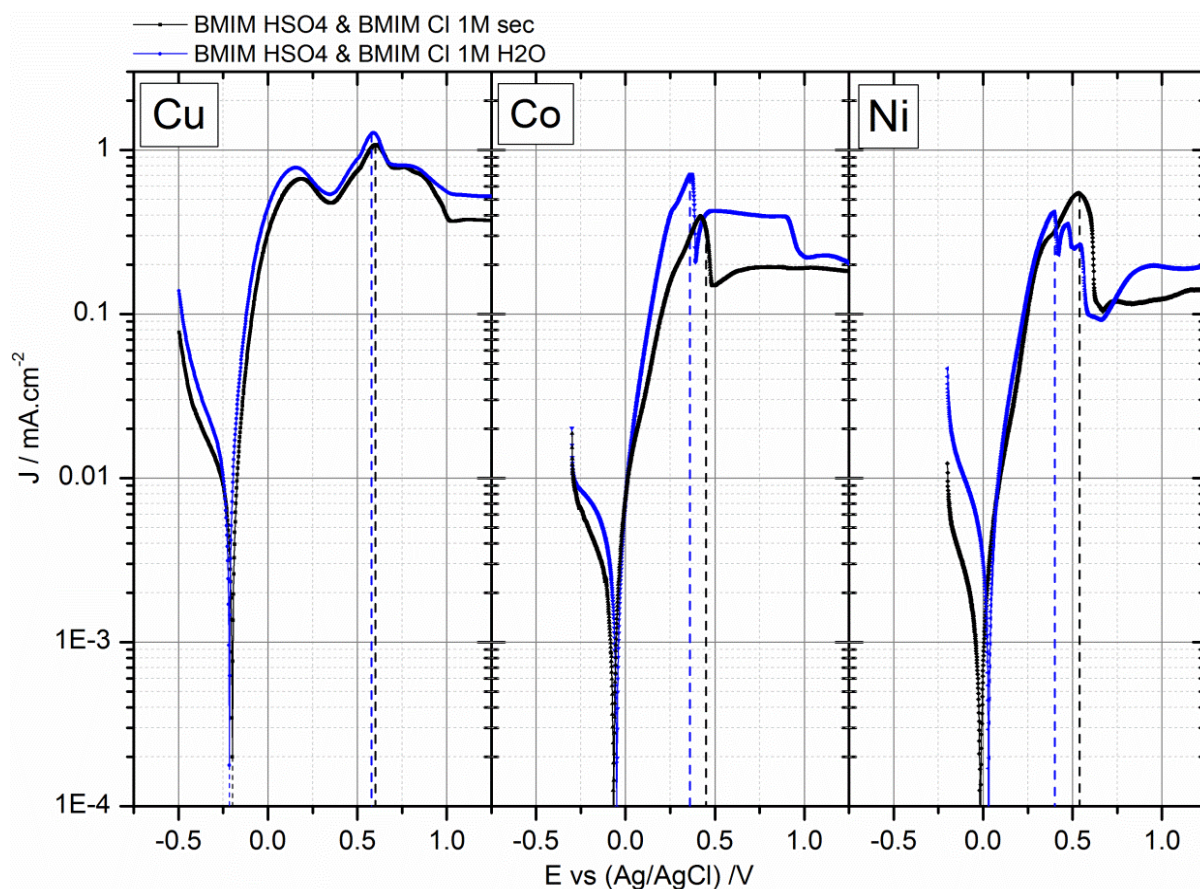


**Figure 3.17 : Courbes de voltampérométries cyclique à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $80^\circ\text{C}$  sur une électrode de cuivre immergée dans  $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$  sec (courbe noire) et  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  (courbe rouge).**

Parallèlement, l'effet des chlorures et de l'eau a été étudié par polarisation linéaire à  $0,166 \text{ mV.s}^{-1}$  (cf. Figure 3.18). Les électrodes de cuivre, cobalt et nickel ont été immergées à  $80^\circ\text{C}$  dans le milieu  $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$  contenant  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  sec (courbe noire) et  $0,5 \text{ \%}_{\text{wt}}$  d' $\text{H}_2\text{O}$  (courbe bleue). En absence d'eau, les trois matériaux d'électrodes indiquent une chute de courant (cf. pointillés noirs) qui débute à  $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  pour le cuivre,  $0,44 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  pour le cobalt et  $0,55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  pour le nickel. Ces diminutions de courant concordent avec un phénomène de passivation dû à la présence d'eau résiduelle.

Lorsqu'une plus grande quantité d'eau est présente dans le système, on observe en premier lieu une augmentation des propriétés de transport de matière (cf. courbes bleues). Cette augmentation se matérialise par un accroissement du courant d'oxydation de la branche anodique. En second lieu, on constate un déplacement du potentiel pour lequel apparaît le

phénomène de passivation. Celui-ci se déplace vers les potentiels cathodiques (cf. pointillés bleus).



**Figure 3.18 : Courbes de polarisation à 80°C sur des électrodes de cuivre (Cu), de cobalt (Co), et de nickel (Ni) à une vitesse de balayage  $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$  dans le milieu [BMIM][HSO<sub>4</sub>] et 1 mol.L<sup>-1</sup> de [BMIM][Cl] soit sec (courbe noire), soit avec 0,5 %<sub>wt</sub> d'H<sub>2</sub>O (courbe bleue).**

Enfin, à la différence du système exempt de chlorures, le courant résiduel est non nul et peut être attribué à la présence des espèces Cl<sup>-</sup>. Tout comme en milieu aqueux, on peut supposer que, d'une part la présence des chlorures perturbe la passivité en s'adsorbant préférentiellement à l'interface métal-solution et, d'autre part que leur caractère dépassivant, conduit systématiquement à un accroissement de la vitesse de corrosion <sup>[20]</sup>. Néanmoins, au-delà d'un certain potentiel ( $E_{\text{crit}}$ ), la vitesse de corrosion sera amoindrie par une compétition entre la formation d'une couche protectrice et la dissolution liée aux espèces chlorées.

Dans les conditions de lixiviation définies précédemment (LI / Ox<sub>1</sub> / H<sub>2</sub>O), le potentiel critique n'est pas atteint (cf. Tableau 3.3 et Tableau 3.4). Ainsi, la cinétique de lixiviation n'est pas affectée par un phénomène de passivation.



En conséquence, le taux de lixiviation entre l'or, le cuivre, le cobalt et le nickel est seulement fonction de l'état de valence des métaux en solution.

C'est pour cette raison que le taux de lixiviation de l'or est deux fois supérieurs à celui du cobalt et du nickel (valence +II) et identique à celui du cuivre (valence +I).

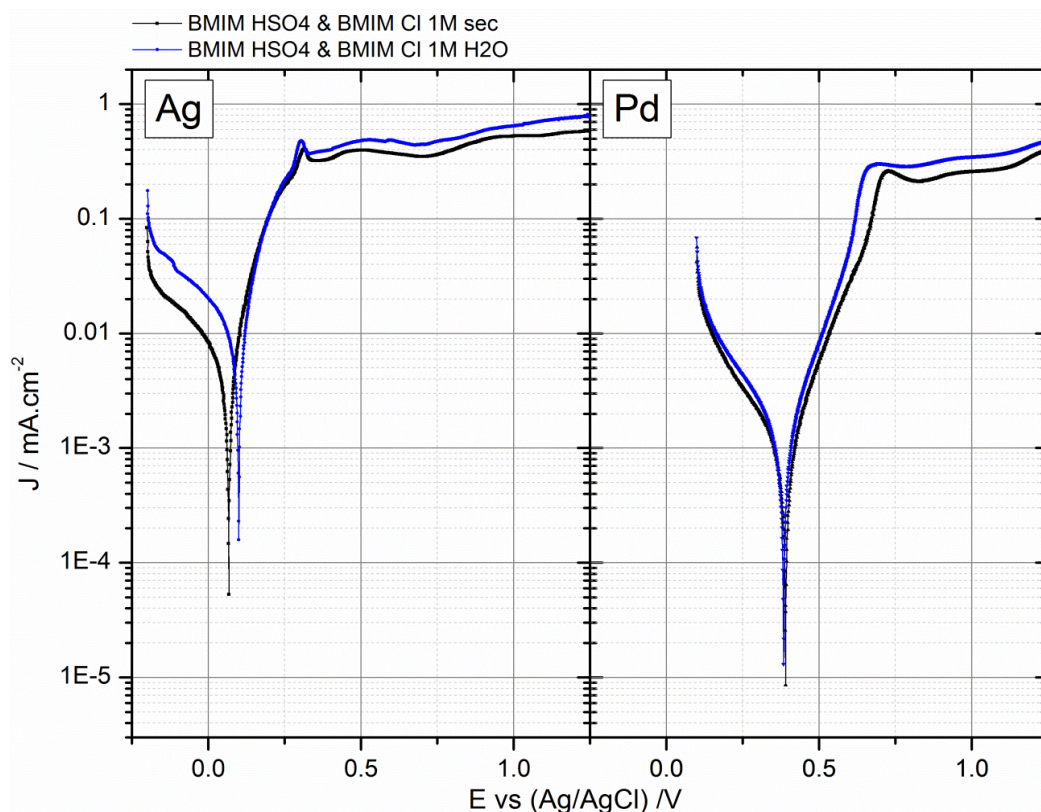
Toutefois pour le palladium et l'argent, la valence des métaux n'explique pas les différences des taux de lixiviation avec l'or. Il avait été fait comme hypothèse que, pour le palladium, la formation d'oxydes de surface puisse être à l'origine de la diminution du taux de lixiviation. Or, même en l'absence de  $\text{Cl}^-$ , l'introduction d'eau en milieu liquide ionique ne fait pas apparaître de pic de passivation. En revanche, un plateau de courant caractéristique de la formation d'oxydes de surface apparaît à partir de 1 V vs. Ag/AgCl.

Pour mieux comprendre les effets de l'eau et des chlorures, les électrodes de palladium et d'argent ont été immergées à 80°C dans le milieu  $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$  avec 1 mol.L<sup>-1</sup> de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  sec (cf. Figure 3.19 courbe noire) et avec 0,5 %<sub>wt</sub> d'H<sub>2</sub>O (courbe bleue). Les électrodes de palladium et d'argent montrent toutes les deux un épaulement en présence et en absence d'eau. Les potentiels auxquels apparaissent ces épaulements sont différents des potentiels auxquels on observe la formation d'oxydes de surface.

Les phénomènes de passivité tels qu'ils ont été décrit ci-dessus sont essentiellement pilotés par l'action de l'eau. A cette passivité, il faut ajouter certains phénomènes qui, parce qu'ils freinent le transport des cations, ralentissent considérablement la dissolution anodique, comme des films à la surface de l'électrode. Ces films sont en général des sels formés à partir de l'anion présent dans la solution et du cation du métal de base. Ils sont souvent peu stables et induisent des comportements oscillatoires, ou des phases de corrosion pendant lesquelles le métal se dissout, mais forme aussi le film protecteur. Ces phases sont suivies de phases de protection relative où la perméabilité ionique est ralentie parce que le film est suffisamment épais, mais pendant lesquelles le film a tendance à se dissoudre de nouveau. Il en résulte une protection très relative et on doit plutôt parler d'un ralentissement de la corrosion que d'une véritable passivité (dans des conditions toutefois où le film passif intrinsèque ne peut se former de façon stable). Dans ce travail, ces aspects n'ont pas pu être étudiés davantage. Néanmoins, compte-tenu de la faible constante de solubilité <sup>[16]</sup> de AgCl ( $K_s = 1,77 \cdot 10^{-10}$ ) <sup>[48]</sup> et de la relative solubilité de PdCl<sub>2</sub> <sup>[49]</sup> en milieu aqueux, il est raisonnable de penser qu'un film de surface puisse être à l'origine de la diminution du taux de lixiviation du palladium et de l'argent. Toutefois, on ne peut pas exclure que la limitation du taux de lixiviation soit issue



de la cinétique de formation des complexes. Ces aspects mériteraient de plus amples investigations.

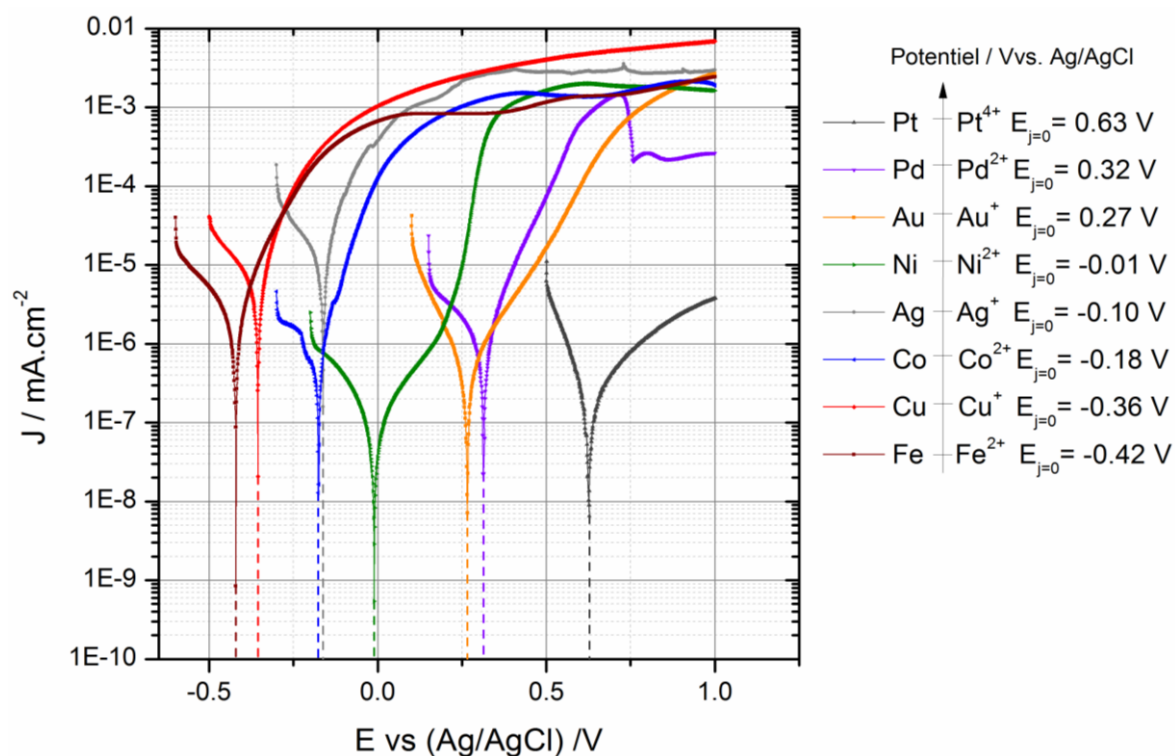


**Figure 3.19 :** Courbes de polarisation à 80°C sur des électrodes d'argent (Ag), et de palladium (Pd) à une vitesse de balayage  $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$  dans le milieu [BMIM][HSO<sub>4</sub>] avec 1 mol.L<sup>-1</sup> de [BMIM][Cl] sec (courbe noire) et 0,5 %<sub>wt</sub> d'H<sub>2</sub>O (courbe bleue).

## 5. Conclusion

Ce chapitre a traité du comportement électrochimique des métaux contenus dans les DEEE et attaqués à partir d'une solution de lixiviation composée de Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O et de l'oxydant Ox<sub>1</sub>. Au terme des diverses études électrochimiques entreprises, les potentiels de corrosion ont pu être définis sur Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Fe, Ni et Co dans un liquide ionique concentré en Cl<sup>-</sup> (cf. Figure 3.20). Bien que les espèces chlorures permettent la lixiviation des métaux nobles, elles dissolvent également d'autres métaux que peut contenir un déchet, tels que le cuivre, le cobalt, le nickel ou le fer. Ce manque de sélectivité est un point essentiel qui devra être pris en

considération dans le processus hydrométallurgique et plus spécifiquement dans la phase de récupération. Parallèlement, il est clairement apparu que la présence d'eau en milieu LI affectait à la fois les propriétés de transport de matière, mais aussi le comportement électrochimique des matériaux. Alors que la seule présence de  $H_2O$  induit une couche de passivation à la surface des électrodes, l'introduction d'espèces  $Cl^-$  a permis de rompre cette couche au profit de l'oxydation de la surface métallique.



**Figure 3.20 : Courbes de polarisation à 80°C sur Pt, Pd, Au, Ni, Ag, Co, Ni et Fe dans [BMIM][Cl] et pour une vitesse de balayage  $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$ . À la droite du graphe, représentation de l'échelle des potentiels de corrosion avec l'état d'oxydation des métaux pour les métaux étudiés (l'environnement chimique n'a pas été inclu).**

Ce travail a également permis de définir les limitations des taux de lixiviation pour certains métaux. À la différence du platine, il a pu être mis en évidence que la limitation de la lixiviation de Au, Cu, Ni et Co était due au transport de matière de l'oxydant. Ce résultat implique de considérer avec attention les propriétés de transport en milieu liquide ionique. Ces dernières évolueront suivant la température, la teneur en eau et la nature du cation du liquide ionique. En ce qui concerne les résultats de lixiviation, ils mettent l'accent sur l'importance de définir un cation (associé aux anions  $Cl^-$ ) qui favorise le transport de matière. Toutefois, ce seul critère ne suffit pas à définir le cation « idéal » pour le LI.

La borne cathodique de destruction du cation et l'évolution de cette borne avec la teneur en eau, de même que le prix du liquide ionique sont autant d'aspects à considérer et que l'on traitera dans le prochain chapitre.

Enfin, il a été observé que le potentiel de réduction des ions métalliques était fortement altéré suivant la proportion en chlorures. Bien que, pour des raisons de clarté, certaines courbes n'aient pas été introduites, il a pu être constaté que la réduction des ions métalliques du nickel, cobalt, fer, palladium et platine n'était pas réductible dans la plage de potentiels du liquide ionique. Ces observations coïncident avec les résultats de la littérature qui stipulent qu'un excès d'ions chlorures engendre des complexes extrêmement stables, qui ne peuvent être réduits dans la limite de stabilité cathodique du liquide ionique (tel que  $\text{NiCl}_4^{2-}$  et  $\text{CoCl}_4^{2-}$ ). Toutefois, il est indiqué qu'au-delà de 33 %<sub>mol</sub> en ions métalliques, la nature des complexes change et les ions métalliques peuvent être déposés en milieu chloruré. Ces informations indiquent qu'en dessous de 33 %<sub>mol</sub>, ces espèces ne pourront pas être déposées électrochimiquement et resteront en solution. En conséquence, il subsistera des ions métalliques et le processus hydrométallurgique devra inclure une étape de purification. Toutefois, l'impossibilité de déposer le nickel, le cobalt ou le palladium présente l'avantage d'élargir la zone de potentiels pour laquelle les ions aureux peuvent être déposés électrochimiquement en or métallique (sous forme pure).

## 6. Références bibliographiques

- [1] E. Schalch and M. J. Nicol, *Gold Bulletin* 1978, 11, 117-123.
- [2] T. Heumann and H. S. Panesar, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1966, 299, 84.
- [3] J. H. Gallego, C. E. Castellano, A. J. Calandra and A. J. Arvia, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1975, 66, 207-230.
- [4] J. N. Gaur and G. M. Schmid, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1970, 24, 279-286.
- [5] N. Finkelstein and R. Hancock, *Gold Bulletin* 1974, 7, 72-77.
- [6] X. H. Xu and C. L. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society* 1992, 139, 3103-3108.
- [7] T. Oyama, T. Okajima and T. Ohsaka, *Journal of the Electrochemical Society* 2007, 154, D322-D327.

- [8] L. Aldous, D. S. Silvester, C. Villagran, W. R. Pitner, R. G. Compton, M. C. Lagunas and C. Hardacre, *New Journal of Chemistry* 2006, 30, 1576-1583.
- [9] C. Villagran, C. E. Banks, C. Hardacre and R. G. Compton, *Analytical Chemistry* 2004, 76, 1998-2003.
- [10] T. Oyama, T. Okajima, T. Ohsaka, S. Yamaguchi and N. Oyama, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 2008, 81, 726-732.
- [11] T. Oyama, S. Yamaguchi, M. R. Rahman, T. Okajima, T. Ohsaka and N. Oyama, *Langmuir* 2010, 26, 9069-9075.
- [12] U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *New Journal of Chemistry* 2000, 24, 1009-1015.
- [13] T. Beyersdorff, T. J. S. Schubert, U. Welz-Biermann, W. Pitner, A. P. Abbott, K. J. McKenzie and K. S. Ryder, *Synthesis of Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 15-46.
- [14] A. J. Bard and L. R. Faulkner in *Electroactive layers and modified electrodes*, Vol. (Ed. Wiley), 2001, pp. 580-631.
- [15] H. J. Sun, L. P. Yu, X. B. Jin, X. H. Hu, D. H. Wang and G. Z. Chen, *Electrochemistry Communications* 2005, 7, 685-691.
- [16] A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker Inc, New York, 1985, p. 834.
- [17] C. H. Gammons, Y. M. Yu and A. E. WilliamsJones, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997, 61, 1971-1983.
- [18] M. J. Nicol and E. Schalch, *National Institute for Metallurgy* 1944.
- [19] M. J. Nicol, *Gold Bulletin* 1980, 13, 46-55.
- [20] P. Lacombe, B. Baroux and G. Béranger, *Les aciers inoxydables*, Les éditions de la Physique, 1990, p. 1016.
- [21] C. C. Tai, F. Y. Su and I. W. Sun, *Electrochimica Acta* 2005, 50, 5504-5509.
- [22] S. I. Hsiu, C. C. Tai and I. W. Sun, *Electrochimica Acta* 2006, 51, 2607-2613.
- [23] M. Jayakumar, K. A. Venkatesan and T. G. Srinivasan, *Electrochimica Acta* 2007, 52, 7121-7127.
- [24] X. H. Xu and C. L. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society* 1992, 139, 1295-1300.
- [25] A. P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E. L. Smith and K. S. Ryder, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2007, 9, 3735-3743.
- [26] P. He, H. T. Liu, Z. Y. Li and J. H. Li, *Journal of the Electrochemical Society* 2005, 152, E146-E153.
- [27] J. F. Huang and I. W. Sun, *Electrochimica Acta* 2004, 49, 3251-3258.

- [28] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 644.
- [29] J.-P. Diard, B. Le-Gorrec and C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, 1996, p. 199-309.
- [30] T. M. Laher and C. L. Hussey, *Inorganic Chemistry* 1983, 22, 3247-3251.
- [31] P. Y. Chen and I. W. Sun, *Electrochimica Acta* 1999, 45, 441-450.
- [32] T. I. Leong, I. W. Sun, M. J. Deng, C. M. Wu and P. Y. Chen, *Journal of the Electrochemical Society* 2008, 155, F55-F60.
- [33] K. Marczewska-Boczkowska and M. Kosmulski, *Materials and Manufacturing Processes* 2009, 24, 1173-1179.
- [34] R. T. Carlin, P. C. Trulove and H. C. D. Long, *Journal of the Electrochemical Society* 1996, 143, 2747-2758.
- [35] J. A. Mitchell, W. R. Pitner, C. L. Hussey and G. R. Stafford, *Journal of the Electrochemical Society* 1996, 143, 3448-3455.
- [36] M. R. Ali, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochimica Acta* 1997, 42, 1819-1828.
- [37] C. L. Hussey and T. M. Laher, *Inorganic Chemistry* 1981, 20, 4201-4206.
- [38] M. R. Ali, A. Nishikata and T. Tsuru, *Indian Journal of Chemical Technology* 2005, 12, 648.
- [39] S. Schaltin, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans and J. Fransaer, *Electrochemical and Solid State Letters* 2007, 10, D104-D107.
- [40] R. J. Gale, B. Gilbert and R. A. Osteryoung, *Inorganic Chemistry* 1979, 18, 2723-2725.
- [41] W. R. Pitner, C. L. Hussey and G. R. Stafford, *Journal of the Electrochemical Society* 1996, 143, 130-138.
- [42] M. J. Deng, P. Y. Chen, T. I. Leong, I. W. Sun, J. K. Chang and W. T. Tsai, *Electrochemistry Communications* 2008, 10, 213-216.
- [43] A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder and E. L. Smith, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 2008, 86, 234-240.
- [44] A. P. Abbott and K. J. McKenzie, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2006, 8, 4265-4279.
- [45] M. J. Deng, I. W. Sun, P.-Y. Chen, J.-K. Chang and W.-T. Tsai, *Electrochimica Acta* 2008, 53, 5812-5818.
- [46] K. Murase and Y. Awakura, *Transaction Materials* 2004, 29, 55-58.
- [47] H. Y. Huang and P.-Y. Chen, *Electrochimica Acta* 2011, 56, 2336-2343.
- [48] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition*, CRC Press, p. 2616.
- [49] C. Drew Tait, D. R. Janecky and P. S. Z. Rogers, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991, 55, 1253-1264.

# **Chapitre 4: Propriétés de transport**

## **dans les liquides ioniques – Application**

### **à un schéma de traitement des DEEE**

Ce chapitre se décompose en deux parties. Nous traiterons tout d'abord des mécanismes de transport de matière en milieu liquide ionique. Nous discuterons successivement des modèles établis en milieu fluide ionique, des relations théoriques et empiriques de viscosité et conductivité ionique et des résultats obtenus en absence et présence d'eau.

Nous verrons que la viscosité, la conductivité ionique et la ionicité sont contrôlées par la nature et la force des multiples interactions intermoléculaires, lesquelles dérivent de la structure et de la nature du cation et de l'anion du liquide ionique

La seconde partie correspond à une approche globale pour la récupération des métaux précieux en milieu liquide ionique. Ainsi, nous définirons un schéma de traitement hydrométallurgique susceptible de répondre à l'ensemble des spécificités du projet de récupération des métaux contenus dans les DEEE. Nous discuterons des différentes étapes qui mènent à la récupération de l'or, mais aussi des aspects techniques tels que le choix des matériaux de cuve et d'électrodes dans un milieu fortement oxydant. La dernière partie présentera un test de lixiviation en conditions réelles sur des déchets de cartes électroniques. Enfin, une partie critique traitera de la toxicité et de l'intérêt des liquides ioniques pour l'utilisation d'une chimie qualifiée de « verte ».

## 1. Propriétés de transport en milieu liquide ionique

Dans le cas des liquides ioniques, la conductivité et la viscosité nécessitent d'être traitées dans une seule et même partie. En effet, on comprend aisément que le transport des ions sera affecté par la capacité du milieu à s'écouler de façon plus ou moins rapide. Une première partie sera consacrée aux différents modèles permettant de décrire de manière simple les électrolytes liquides. Nous décrirons les différents modèles qui ont été suggérés pour définir au mieux la mobilité des ions au sein de fluides ioniques (sels fondus). L'objectif majeur est de comprendre comment la structure et la nature (anions et cations) pourront influencer sur la viscosité et la conductivité ionique du milieu. D'autre part, nous chercherons à évaluer l'influence causée par l'introduction d'espèces ou/et la présence d'impuretés. En préambule, on peut donner une définition simple et sommaire de ces deux propriétés physiques :

- **La viscosité** est une grandeur mesurable (cP) qui caractérise l'écoulement ou la déformation d'un corps sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées.
- **La conductivité ionique** est également une grandeur mesurable ( $S.m^{-1}$ ) qui caractérise le déplacement des ions.

### 1.1. Modèle des fluides ioniques <sup>[1]</sup>

La structure d'un système peut souvent être comprise par la compréhension du mécanisme par lequel elle est apparue. Dans le cas d'un électrolyte liquide pur, on peut légitimement se poser la question de l'origine de l'état liquide. On conçoit aisément que la formation d'un fluide ionique provienne de la fusion d'un réseau solide ionique, ou bien de la condensation de vapeur d'ions. Ainsi, deux types de modèles ont été développés : le modèle des lacunes (type Schottky) et le modèle du gaz orienté. La détermination de ces modèles se doit d'être en adéquation avec les spécificités de la structure liquide. En premier lieu, on peut s'attendre à ce que la structure cristalline du solide (réseau, distance interatomique,...) soit distincte de la structure liquide obtenue après la fusion. Pour autant, les ions ont presque les mêmes distances interatomiques et contrairement à ce que l'on pourrait penser, la distance se réduit légèrement dans le cas où le sel est fondu (ex : la distance interatomique du sel KCl est de 3,26 Å sous la forme d'un cristal et 3,10 Å sous la forme fondue).

Parallèlement, le volume de ces sels (KCl, NaCl, NaF,...) augmente de 10 à 25%. Ainsi, une apparente contradiction entre la diminution de la distance interatomique et l'augmentation du volume nécessite d'être prise en considération dans le modèle. Ce phénomène est expliqué par la mobilité des ions qui est environ 1000 fois plus importante dans le cas d'un électrolyte liquide. Ce mouvement est symbolisé par une multitude d'étapes élémentaires où un ion se déplace dans un emplacement laissé vacant. Il peut être conclu qu'une haute mobilité sera la résultante d'un nombre important de volume libre. Comme il a été précédemment mentionné, plusieurs modèles ont été élaborés et leurs différences résident dans la conceptualisation de la formation de ces vides. En d'autres termes, les différents modèles de sels fondus impliquent différents mécanismes de formation des espaces vides qui sont décrits comme des lacunes, des trous ou des volumes libres. Ces trois distinctions donnent lieu à trois modèles différents :

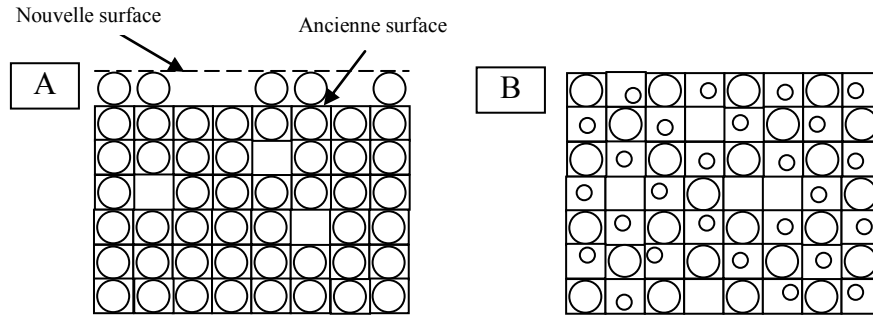
- le modèle des lacunes,
- le modèle des trous,
- le modèle du gaz-orienté.

#### **1.1.1. Le modèle des lacunes**

Ce modèle imaginé par Frenkel et développé par Stillinger représente un réseau ionique dans lequel réside un grand nombre de lacunes. On peut imaginer ce modèle comme un réseau ionique dans lequel sont injectées des lacunes connues sous le nom de défaut de Schottky. Ces défauts sont produits par le déplacement des ions du réseau de l'intérieur à l'extérieur du cristal (cf. Figure 4.1a).

Ainsi, des lacunes sont produites dans le système et simultanément il y a expansion du système avec l'avancée de la surface. Dans ce modèle, les lacunes se produisent dans les sites du réseau et leurs tailles sont similaires à la taille des ions les plus volumineux qui sont constitutifs du réseau (cf. Figure 4.1b).

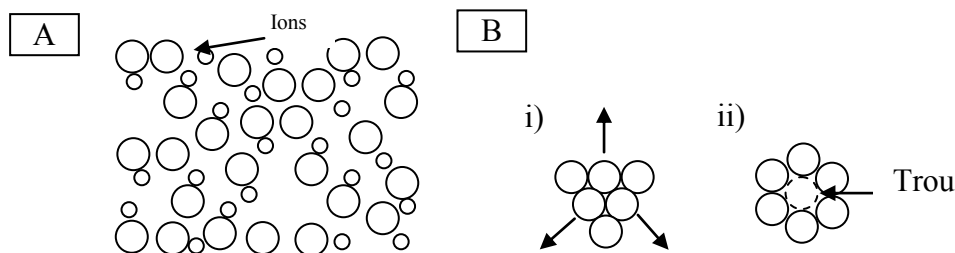




**Figure 4.1 : Modèle des lacunes au sein d'un fluide ionique A : représentation de la création d'espaces vides ou défauts Schottky lorsque les ions du réseau se déplacent à la surface et B : représentation des ions avec création de lacunes au sein du réseau.**

### 1.1.2. Le modèle des trous

Ce modèle se distingue par la localisation et la taille des trous. Dans le modèle des lacunes de type Schottky, la taille des ions et le réseau influencent fortement la localisation et la taille des lacunes dans l'électrolyte liquide. Dans le modèle proposé par Fürth, la taille et la localisation des trous sont aléatoires et ce modèle se libère du concept de réseau (cf. Figure 4.2a). Ceci implique de définir le processus par lequel les trous sont produits. Dans le modèle précédent, un ion se déplace d'une lacune à l'autre. Dans ce modèle, on considère que les ions constituant un cluster se déplacent (d'une petite quantité) les uns par rapport aux autres, entraînant l'apparition de trous entre eux (cf. Figure 4.2b).

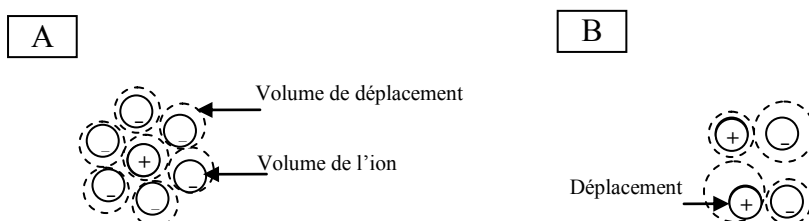


**Figure 4.2 : le modèle des trous au sein d'un fluide ionique A : représentation de la taille et de la localisation aléatoire des trous et B : représentation de la formation d'un trou par les déplacements des ions en contact i) avant déplacement et ii) après déplacement des ions.**

Ainsi, la taille des trous dépendra de l'importance du déplacement, dont l'origine est l'énergie thermique. Celle-ci provoque un mouvement brownien induisant une taille et une localisation de trous aléatoires. Donc, les trous peuvent apparaître ou disparaître n'importe où dans l'électrolyte liquide.

### 1.1.3. Le modèle du gaz-orienté

Une particule dans un gaz dilué a la possibilité de se mouvoir dans le volume occupé par le gaz. Lorsque la pression est augmentée, le domaine spatial accessible pour chaque particule est diminué. Pour autant, tant que le système reste à l'état gazeux, chaque particule a la possibilité de se déplacer dans chaque recoin du volume disponible. Lorsque survient une transition de phase de l'état gazeux à l'état liquide, la liberté de mouvement d'une particule est fortement réduite par la présence des particules voisines. Ainsi, chaque particule possède un volume libre. Ce volume libre est le même pour tous les ions. Il correspond au volume moyen disponible pour chaque particule soustrait du volume incompressible de la particule. Ainsi, chaque particule peut se déplacer au sein de son volume (cf. Figure 4.3a).



**Figure 4.3 : le modèle du gaz-orienté au sein d'un fluide ionique A : représentation du volume libre disponible pour un ion et B : représentation du mouvement d'un ion vers un autre corrélé au phénomène d'expansion et de contraction du volume de déplacement.**

Néanmoins, ce modèle comporte certains problèmes. Tout d'abord, les propriétés de transport des ions nécessitent que les particules soient capables de migrer d'un volume à l'autre. De plus, la particule reste confinée dans un volume donné et le désordre (phénomène aléatoire) accompagnant l'échange des particules entre les volumes est éliminé. Enfin plus important, l'expansion du volume se traduit par une augmentation de la distance intermoléculaire, ce qui est en contradiction avec les données expérimentales. La problématique du déplacement des particules a été surmontée par Cohen et Turnbull.

Le mouvement provient de la contraction du volume de déplacement d'un ion au profit de l'expansion de ce même volume pour l'ion voisin (cf. Figure 4.3b).

## 1.2. Relations théoriques et empiriques des propriétés de transport en milieu liquide ionique

### 1.2.1. Viscosité des liquides ioniques

Des trois modèles décrits précédemment, celui des trous est le plus proche de la réalité, que ce soit sur un plan qualitatif ou quantitatif. C'est pourquoi ce modèle est aujourd'hui le plus communément utilisé. Rappelons que ce modèle s'appuie sur une distribution aléatoire d'espaces vides (volume et localisation) au sein d'un sel, lequel a fondu sous l'action d'une énergie thermique qui a entraîné une fluctuation de la densité locale au sein de l'électrolyte. Le rayon moyen des vides,  $\langle r \rangle$ , est corrélé à la tension de surface du liquide,  $\gamma$ , par l'équation :

$$4\pi \langle r^2 \rangle = \frac{3,5 kT}{\gamma} \quad \text{Équation 4.1}$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue. Il a précédemment été montré que la taille moyenne des trous dans un sel fondu (1,5 à 2,5 Å) était similaire à celle des ions (1 à 2,6 Å)<sup>[1]</sup>. Ainsi, il est relativement facile pour de petits ions de se déplacer dans les sites libres. De ce fait, la viscosité des sels fondus se trouve semblable à celle des liquides moléculaires ( $1-5 \cdot 10^{-3}$  Pa.s). La tension de surface des LIs est comparable à celle des sels fondus, ce qui inclut d'après l'équation 4.1 que la taille moyenne des trous sera plus faible dans les liquides ioniques à cause des températures inférieures. À cela, s'ajoute un plus grand rayon et donc une mobilité réduite, ce qui explique pourquoi la viscosité des LIs est comprise entre  $10$  et  $10^3$  Pa.s.

Pour quantifier la viscosité des fluides ioniques, il est nécessaire de prendre en compte la différence entre la taille de l'ion et la dimension des vides. Actuellement, la formation des cavités n'est pas prise en considération : on présume que les vides existent et qu'ils se déplacent dans la direction opposée des molécules ou ions du solvant.

À un instant donné, un fluide aura une distribution de taille de vide et un ion sera capable de se déplacer s'il existe un volume de cavité de dimension suffisante et adjacent à lui-même. On peut supposer que, au cours du temps, seule une fraction des molécules du solvant pourra remplir ces conditions et se déplacer dans le liquide. Ainsi, il convient de déterminer la distribution des tailles de trous pour déterminer la probabilité de mouvement. La probabilité,  $P$ , de trouver un trou de rayon,  $r$ , dans un liquide est donnée par l'équation <sup>[1]</sup> :

$$Pdr = \frac{16}{15\sqrt{\pi}} a^{7/2} r^6 e^{-ar^2} dr \quad \text{Équation 4.2}$$

$$\text{avec } a = \frac{4\pi\gamma}{kT}$$

Ainsi, la probabilité de trouver un trou de dimension suffisante ( $r$ ) sera donnée par l'intégration de l'équation 4.2 entre  $r = R_{+/-}$  à  $r = \infty$ , avec  $R_{+/-} = (R_+ R_-)^{1/2}$ ,  $R_{+/-}$  étant le rayon moyen des ions. Dans le cas des sels fondus, la température est de l'ordre de 1000 K contre 298 K pour les RTILs ce qui se traduit par une large différence de probabilité. À titre d'exemple,  $P(r > R_{+/-})$  est de 0,773 pour NaCl à 1000K et  $3,06 \cdot 10^{-5}$  pour [BMIM][PF<sub>6</sub>] à 298K ce qui est à l'origine de la différence de viscosité. En général,  $P(r > R_{+/-})$  est situé entre  $10^{-4}$  et  $10^{-7}$  pour les RTILs. Ainsi, il doit être possible d'observer l'évolution de la viscosité suivant la probabilité de trouver des cavités de taille suffisante lorsque l'on fait varier la température. En effet, il a été observé que cette relation était satisfaite pour les liquides ioniques mais aussi pour les liquides moléculaires <sup>[2]</sup>. Ceci suggère que le facteur limitant dans la viscosité des liquides n'est pas la thermodynamique de formation des trous mais plutôt la probabilité de trouver des sites libres. Utilisant cette hypothèse, il a été suggéré qu'un liquide puisse se déplacer de la même manière qu'un gaz lorsqu'il y a un vide pour l'ion ou la molécule. Dans un milieu gazeux à pression ambiante,  $P(r > R) = 1$  et la viscosité est donnée par <sup>[2]</sup> :

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{\frac{3}{\sqrt{2}}\sigma} \quad \text{Équation 4.3}$$

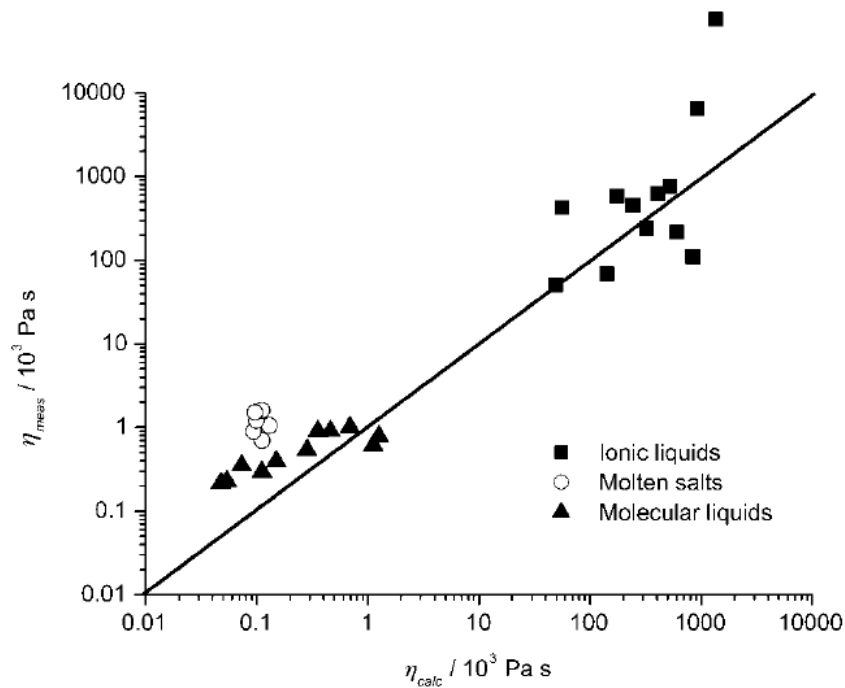
$$\text{avec } \bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi m}\right)^{1/2} \text{ et } \sigma = 4\pi R^2$$

où  $m$  est la masse moléculaire (pour un fluide ionique, c'est la moyenne géométrique),  $\bar{c}$  est la vitesse moyenne de la molécule et  $\sigma$  le diamètre de collision de la molécule. La différence clé entre le mouvement des espèces dans un gaz et un liquide est la disponibilité des vides.

Ainsi l'équation 4.3 valable pour un gaz peut être modifiée et s'écrire pour un liquide sous la forme <sup>[3]</sup> :

$$\eta = \frac{m\bar{c}/2,12\sigma}{P(r>R)} \quad \text{Équation 4.4}$$

L'application de ce simple modèle montre de bonnes corrélations entre la viscosité mesurée et la viscosité calculée pour les liquides moléculaires et les liquides ioniques (cf. Figure 4.4) :



**Figure 4.4 :Corrélation entre la viscosité mesurée et calculée utilisant l'équation 4.4 pour une large gamme de liquides moléculaires et ioniques <sup>[2]</sup>.**

Néanmoins, les viscosités calculées apparaissent plus faibles que celles mesurées et cela peut s'expliquer par des effets électrostatiques et/ou des approximations provenant des mesures. Par ailleurs, il est apparu que ce modèle était plus précis pour de faibles températures, ce qui s'explique par les limitations citées précédemment.

La corrélation est valide pour les fluides moléculaires et les fluides ioniques et recouvre une large gamme d'espèces chimiques et une large gamme de températures (298-1273 K). Bien que ce modèle reste imparfait, il permet une bonne approximation pour les ions relativement sphériques et lorsque la taille de l'anion est de dimension similaire au cation.

Lorsque les ions ont des tailles différentes, par exemple avec un cation plus petit (exemple NaI), la probabilité de se déplacer pour le cation est considérablement plus importante que celle de l'anion et  $P(r > R_{+/-})$  ne donne pas une mesure précise de la mobilité ionique. La même chose est observée pour les liquides moléculaires avec une structure allongée (hexane, pentane,...).

D'après les modèles, l'obtention d'une mobilité optimum nécessite d'avoir à la fois des ions de petites tailles mais aussi un grand nombre de cavités disponibles pour le mouvement des ions au sein de l'électrolyte. Cela peut être obtenu en produisant un liquide avec une faible tension de surface, en d'autres termes, en augmentant le volume libre. Cela explique pourquoi les sels à base de cation imidazolium trouvent un optimum de fluidité pour les groupes C<sub>4</sub> à C<sub>6</sub> (les groupes alkyles diminuent la tension de surface). Néanmoins, de plus grands ions auront pour effet de diminuer la mobilité. Certains anions tels que les nitrates ont de faibles tensions de surface dues à leur haut degré de délocalisation de charges. Pour d'autres, la présence d'atomes de fluor permet d'écranter la densité de charge, diminuant ainsi la tension de surface et donc la viscosité. Ainsi, la nature et la structure des sels affecteront la viscosité de l'électrolyte <sup>[3]</sup>.

La dépendance de la température sur la viscosité a été étudiée. Certains liquides ioniques ont pu être représentés avec une équation de type Arrhénius (cf. équation 4.5), laquelle décrit une dépendance de la température pour les électrolytes comprenant des ions non associés <sup>[4, 5]</sup> :

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT} \quad \text{Équation 4.5}$$

où  $E_\eta$  est l'énergie d'activation du flux visqueux et doit être liée à la taille des molécules, à l'enchevêtrement des molécules ou aux interactions entre molécules.  $\eta_0$  est une constante qui indique la viscosité du milieu lorsque la température tend vers l'infinie. La viscosité est alors strictement gouvernée par la structure géométrique des ions dans le liquide ionique. La valeur de  $\eta_0$  représente une contribution structurale des ions sur la viscosité <sup>[6]</sup>. Dans la littérature les valeurs  $E_\eta$  et  $\eta_0$  ont parfois été calculées, pour autant l'implication structurale n'a pas été pleinement réalisée.

Lorsque la correspondance avec l'équation d'Arrhénius n'est pas établie, c'est l'équation empirique de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) qui permet d'établir avec plus de précision le comportement du liquide ionique sous l'effet de la température <sup>[7, 8]</sup> :

$$\eta = A_{\eta} T^{1/2} e^{\left(\frac{E'_{\eta}}{R(T-T_0)}\right)} \quad \text{Équation 4.6}$$

où  $A_{\eta}$  est un facteur pré-exponentiel ( $\text{Pa.s.K}^{-1/2}$ ),  $E'_{\eta}$  une énergie d'activation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) et  $T_0$  la température de transition vitreuse idéale ( $T_g$  en K) pour laquelle la viscosité tend vers zéro. Par le biais de la dépendance température-viscosité, quelques tendances ont pu être dégagées. Van der Noot et al. <sup>[6]</sup> ont trouvé différentes correspondances suivant le cation et l'anion du liquide ionique. Les RTILs avec une faible symétrie sur le cation (tel que [BMIM][BF<sub>4</sub>]) et une absence de groupes fonctionnels sur les chaînes alkyles obéissent à l'équation empirique d'Arrhénius. L'équation empirique VTF est mieux adaptée pour les RTILs constitués de petits cations symétriques et de faibles masses molaires ( $< 100 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Les liquides ioniques avec des cations peu symétriques, une haute masse molaire et des groupes fonctionnels n'ont pas pu être modélisés avec une précision satisfaisante pour les deux types d'équations empiriques (Arrhénius et VTF). Ces différences de comportement mettent en lumière la complexité des multiples interactions qui s'exercent suivant la structure et la nature du liquide ionique.

La viscosité est une propriété essentielle pour l'utilisation des LI comme électrolyte. Des études ont été entreprises, mais peu de valeurs de viscosité sont reportées (tel que les liquides ioniques composés d'un cation imidazolium et d'anions commerciaux). Par ailleurs, on observe une disparité des valeurs de viscosité qui résultent de la teneur en eau, des impuretés provenant de la méthode de synthèse ou des méthodes de mesure.

### 1.2.2. Conductivité des liquides ioniques

Le transport de matière des espèces présentes dans un électrolyte vers une électrode est réalisé par migration électrique, diffusion chimique et par convection forcée ou naturelle. Le flux moléculaire de transport d'une espèce  $X_i$ , qui est le nombre de moles de cette espèce qui traversent par unité de temps une surface unitaire du milieu.

Le transport de matière est égal à la somme des flux de migration, diffusion et convection qui peuvent être définis tel que :

- La migration électrique est un déplacement de particules chargées créé par le gradient de potentiel électrique.
- La diffusion est un déplacement d'espèces chargées ou non, créé par un gradient de potentiel chimique (puits de matière).
- La convection est un déplacement d'espèces créé par le mouvement naturel (gravitation, différences de densité) ou provoqué par un gradient thermique ou mécanique.

Lorsque que seuls les phénomènes de migration sont importants, la densité de courant global s'exprime simplement :

$$\vec{j} = \sum_i \sigma_i \vec{E} \quad \text{Équation 4.7}$$

où  $\vec{j}$  est la densité de courant locale (module en  $\text{A.m}^{-2}$ ),  $\sigma_i$  la conductivité électrique de l'ion  $i$ ,  $\vec{E}$  le champ électrique local (module en  $\text{V.m}^{-1}$ ). La conductivité électrique est une fonction du nombre de porteurs de charge par unité de volume. Nous verrons que cette dépendance n'est pas nécessairement une fonction simple, mais on peut définir la conductivité molaire de chaque type de porteur de charge telle que :

$$\lambda_+ = \frac{\sigma_+}{C} \quad \text{Équation 4.8}$$

avec  $\lambda_+$  la conductivité molaire des cations ( $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ),  $\sigma_+$  la conductivité ionique des cations ( $\text{S.m}^{-1}$ ) et  $C$  la concentration des cations ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) du liquide ionique. Pour avoir accès au paramètre de conductivité globale, on impose (et on mesure) une différence de potentiel aux bornes du conducteur étudié (volume de géométrie connue) et on mesure le courant qui le traverse. Le rapport de ces deux grandeurs permet de déterminer la résistance et de remonter à la conductivité ionique grâce aux paramètres géométriques de l'échantillon.

Le grand nombre de porteurs de charge contenus dans les liquides ioniques (environ 3 à 7  $\text{mol.L}^{-1}$ ) laisse à penser qu'ils possèdent une très haute conductivité.



En pratique ceci s'avère être erroné. Pour comprendre l'origine de la limitation, il convient de se référer au modèle établi pour la viscosité.

Nous avons précédemment discuté des modèles qui permettent de lier le volume d'un liquide et le volume libre d'un liquide sous l'action de la température. Il a été montré que le modèle de la théorie des trous peut être appliqué pour définir la viscosité dans les fluides ioniques et moléculaires. Théorie pour laquelle, la disponibilité des trous est le facteur qui limite le déplacement d'un ion ou d'une molécule au sein de l'électrolyte (cf. Le modèle des trous). Ainsi, il paraît logique de considérer que le transfert des charges aura également une dépendance suivant la migration des trous (dans une direction opposée). Ceci explique, qu'en dépit d'une forte concentration en espèces ioniques, la migration est limitée par la disponibilité de trous de taille suffisante (environ  $10^{-6}$  trous disponibles pour un liquide ionique à température ambiante) <sup>[9]</sup>. Sous ces conditions de température, la conductivité molaire ( $\Lambda = \sigma/C$ ) est en effet indépendante du nombre de porteurs de charges. C'est pourquoi, la règle empirique de Walden <sup>[10]</sup> ( $\Lambda\eta = \text{Cst}$  "à température fixe") a été trouvée valide pour certains liquides ioniques <sup>[11, 12]</sup>. Cette règle est valide pour les ions à dilution infinie, lorsque les interactions ion-ion peuvent être ignorées, ce qui n'est clairement pas le cas dans ce type d'électrolyte. Contrairement aux ions, les trous peuvent être considérés comme étant à dilution infinie et indépendants les uns des autres. Avec ces considérations, la conductivité peut être décrite par une combinaison des équations de Stokes-Einstein et Nernst-Einstein <sup>[1]</sup>. L'équation de Stokes-Einstein (cf. équation 4.9) permet d'établir une relation entre le transport ionique et la viscosité au sein du sel telle que :

$$D_+ = \frac{kT}{(6\pi\eta r_+)} \quad \text{Équation 4.9}$$

où  $r_+$  est le rayon hydrodynamique du cation,  $k$  la constante de Boltzmann et  $D_+$  le coefficient de diffusion. L'équation de Nernst-Einstein (cf. équation 10) permet de corréler le coefficient de diffusion et la conductivité :

$$\lambda_+ = D_+ z^2 \frac{F^2}{RT} \quad \text{Équation 4.10}$$

où  $z$  est la charge d'un ion.

La combinaison des équations (4.9 et 4.10) permet d'écrire la conductivité sous la forme :

$$\sigma = \frac{z^2 F e \rho}{6 \pi \eta M_w} \left( \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) \quad \text{Équation 4.11}$$

Ainsi la conductivité molaire est fonction de la viscosité du milieu, mais pas seulement. Il faut aussi prendre en considération la taille et le rapport de la masse volumique et de la masse moléculaire des ions (concentration en ions). Bien qu'il ait été noté que la règle empirique de Walden était applicable, certaines déviations ont été observées et utilisées pour expliquer un phénomène d'association ionique pour les liquides ioniques [13].

Bonhôte et al. [4] ont affiné l'expression de la conductivité en introduisant des facteurs de correction qui prennent en considération les interactions spécifiques des ions mobiles dans le sel :

$$\sigma = \frac{y F^2 \rho}{6 \pi N_a \eta M_w} \left( \frac{1}{\xi_- r_+} + \frac{1}{\xi_+ r_-} \right) \quad \text{Équation 4.12}$$

où  $y$  est le degré de dissociation ( $0 < y < 1$ ),  $F$  la constante de Faraday,  $N_a$  la constante d'Avogadro,  $\xi_-$  et  $\xi_+$  les facteurs de corrections qui prennent en compte les interactions spécifiques entre les ions mobiles dans le sel. Ils ont montré que l'équation 4.12 était qualitativement en accord avec les données mesurées. Néanmoins,  $y$ ,  $\xi_+$  et  $\xi_-$  ne peuvent pas être déterminés, ainsi la précision de la théorie ne peut pas être évaluée. À l'inverse, l'équation 4.11 a pu être vérifiée en comparant la conductivité théorique et la conductivité expérimentale (cf. Figure 4.5) [9]. On observe une bonne corrélation de cette expression pour une large variété de RTILs qui inclut divers anions (méthane sulfonate, triflamide, trifluoroacétate, tétrafluoroborate,...) et cations (imidazolium, pyridinium, ammonium et sulfonium). Ainsi, toutes les théories développées pour la limitation des conductivités molaires en solvants moléculaires sont également applicables pour les liquides ioniques (lorsque l'on peut considérer qu'il y a une dilution infinie de trous). Précisons que, la dispersion des points de la Figure 4.5 est principalement attribuée à la différence de sphéricité des ions entre le modèle et la réalité.

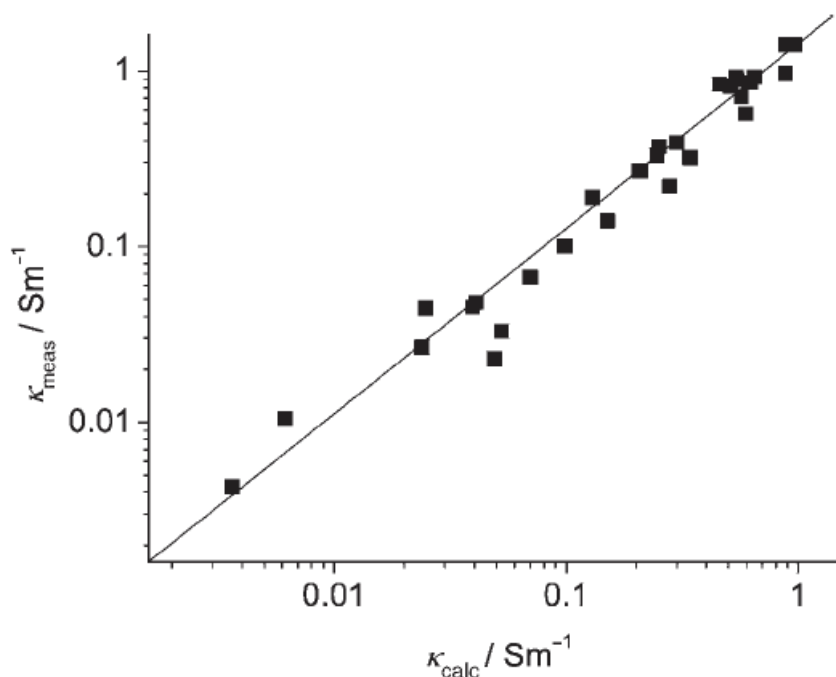


Figure 4.5 : Comparaison de la conductivité calculée à partir de l'équation (5) versus mesurée

**Figure 4.5 : Comparaison de la conductivité calculée à partir de l'équation 4.11 par rapport à la conductivité mesurée pour une gamme de RTILs <sup>[9]</sup>.**

En ce qui concerne l'équation 4.11, elle est également en accord avec l'équation 4.12 où  $y$ ,  $\xi_+$  et  $\xi_-$  peuvent être ignorés parce que le nombre de porteurs de charges n'est pas le facteur limitant.

Ainsi, le nombre des trous est le facteur limitant de la mobilité ionique et cela montre également que dans le cas des RTILs l'appariement d'ions (paire d'ions) peut être largement ignoré. La présence de trous étant extrêmement faible, la présence d'ions libres sera constamment en excès. Ainsi, quelque soit l'emplacement d'un trou, la probabilité de trouver des espèces chargées est approximativement de 1 et il n'y a pas de barrière relative au transport de charge.

Pour les sels fondus haute température (sels halogénés), l'utilisation de l'équation 4.11 ou l'utilisation de l'équation de Nernst-Einstein montre des disparités entre la valeur de conductivité mesurée et calculée <sup>[14]</sup>. Ces déviations de conductivité ont été expliquées par la présence importante de trous à ces températures et pour ces types de sels fondus. Dans ce cas, le mouvement de charge sera préférentiellement dépendant du nombre de porteurs de charge plutôt que de la mobilité des vides : ainsi l'appariement d'ions aura un effet sur la conductivité et l'équation 4.12 définira plus précisément le système.

En conséquence, on constate une différence dans le mécanisme de conduction se produisant dans les RTILs et les sels fondus à haute température. Pour les RTILs, le transport de charges est gouverné par la disponibilité des trous, alors que pour les sels fondus haute température la concentration de charges joue un rôle plus important. Ce modèle explique pourquoi la règle de Walden est applicable pour les fluides ioniques et que l'équation de Stokes-Einstein permet une prédiction précise de la conductivité des RTILs.

On peut conclure que, conjointement au modèle de la viscosité, la conductivité dépendra de la probabilité de trouver un trou de taille suffisante et adjacent à un ion. Cette probabilité évoluera suivant le sel et la température du milieu <sup>[2]</sup>. Soulignons qu'il existera un optimum de la taille de l'ion : trop petit l'énergie de cohésion augmentera la tension de surface, trop large la mobilité sera amoindrie.

Pour un grand nombre de liquides ioniques, la correspondance entre température et conductivité ne suit pas l'équation d'Arrhénius. Comme pour la viscosité, c'est l'équation empirique de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) qui permet d'établir avec plus de précision le comportement du liquide ionique sous l'effet de la température <sup>[15-17]</sup> :

$$\sigma = A_{\sigma} T^{-1/2} e^{\left(\frac{-E_{\sigma}}{R(T-T_0)}\right)} \quad \text{Équation 4.13}$$

où  $A_{\sigma}$  est un facteur pré-exponentiel proportionnel au nombre de porteurs de charge ( $\text{S.cm}^{-1}.\text{K}^{1/2}$ ) :

$$A_{\sigma} = \frac{ne^2 l}{6} \sqrt{\frac{8}{\pi m k_b}} \quad \text{Équation 4.14}$$

avec  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  eV,  $n$  la concentration ionique en  $\text{ions.cm}^{-3}$ ,  $l$  le déplacement de l'espèce ionique en cm,  $k_b$  la constante de Boltzman et  $m$  la masse de l'ion.

$$E_{\sigma} = \frac{RV_f^*}{\alpha V_0} \quad \text{Équation 4.15}$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $V_f^*$  le volume local libre nécessaire au déplacement de l'espèce ionique autour de sa position d'équilibre pour  $T = T_0$  et  $\alpha$  le coefficient thermique du volume libre.

Avec  $E_{\sigma}$  une énergie d'activation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) et  $T_0$  la température de transition vitreuse idéale ( $T_g$  en K) pour laquelle la viscosité tend vers zéro. D'après cette loi, trois paramètres (ajustables) ont une influence sur la conductivité ionique. Ainsi, pour augmenter la conductivité ionique il convient d'avoir :

- une faible énergie d'activation ( $E_{\sigma}$ ),
- une température de transition  $T_0$  la plus faible possible et donc une faible température de transition vitreuse. Sachant que cette température est définie de manière empirique par la relation :  $T_0 = \frac{3}{4}T_g$
- un facteur pré-exponentiel élevé, c'est-à-dire une concentration en ions libres élevée correspondant à une bonne dissociation du sel de l'électrolyte.

### 1.3. Résultats et discussion des propriétés de transport suivant l'anion et le cation des liquides ioniques

Les aspects théoriques de la viscosité et de la conductivité ionique ont été discutés, nous allons donc traiter de l'analyse des résultats expérimentaux. L'analyse des propriétés de transport imposent la mesure de la conductivité ionique, de la viscosité et de la température de transition vitreuse pour chaque liquide ionique. Dans cette étude, nous chercherons à quantifier et comparer les valeurs de conductivité ionique, de conductivité molaire et de viscosité suivant :

- L'anion : [BMIM][X] avec ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ),
- et le cation (anion  $\text{Cl}^-$ ): 1-butyl-3-méthyl-imidazolium (**BMIM**), 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium (**EMIM**) et 1-méthyl-imidazolium (**HMIM**).

Les liquides ioniques avec les anions  $\text{BF}_4^-$  et  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  permettront de comparer nos résultats avec ceux de la littérature.

### 1.3.1. Analyse thermique

La calorimétrie différentielle à balayage modulé a été utilisée pour déterminer les températures de transition vitreuse et les températures de fusion des liquides ioniques. Les conditions opératoires et les protocoles de mesures sont décrits en annexe 4.2 p243.

Le Tableau 4.1 rassemble les différentes mesures des températures de transition vitreuse, les températures de fusion et les températures de décomposition pour des liquides ioniques issus de la famille dialkyl-imidazolium. Par ailleurs, le Tableau 4.1 présente deux valeurs de transition vitreuse que sont  $T_g$  et  $T_{g2}$ .  $T_g$  correspond à une valeur mesurée par DSC et  $T_{g2}$  est une valeur que l'on retrouve parfois dans la littérature et qui est calculée à partir d'une relation empirique entre la température de transition vitreuse et la température de fusion. Ainsi, lorsque la mesure n'est pas accessible expérimentalement, la température de transition vitreuse est déduite de la température de fusion. On constate que les valeurs sont parfois très éloignées les unes des autres, comme le montre les valeurs pour le liquide ionique [BMIM][NTf<sub>2</sub>]. Dans ce travail, toutes les températures de transition vitreuse ont pu être mesurées. Ainsi, ce sont les valeurs de  $T_0$  provenant de  $T_g$  ( $T_0 = 0,75 T_g$ ) qui seront utilisées dans la représentation de Vogel Tammann Fulcher. Enfin, ce tableau est découpé en deux parties, la zone grisée définit les liquides ioniques qui ont été étudiés dans ce travail, la partie incolore définit des liquides ioniques dont les valeurs sont exclusivement issues de la littérature. Ces liquides ioniques permettront de comparer et d'affiner l'analyse suivant l'anion du liquide ionique.

Le Tableau 4.1 montre que, à ce jour, à l'exception de [BMIM][BF<sub>4</sub>] et [BMIM][NTf<sub>2</sub>] les liquides ioniques de ce travail ont été très peu étudiés. Le désintérêt pour ces LIs est principalement lié à leur haut point de fusion.

Par ailleurs, on constate que nos mesures sont très proches de celles obtenues dans la littérature. Pour preuve, la température de transition vitreuse de [BMIM][NTf<sub>2</sub>] a été mesurée à -88°C alors que la littérature reporte des valeurs de -86°C <sup>[18]</sup> et -87°C <sup>[19, 20]</sup>. Toutefois, il arrive que les valeurs mesurées soient sensiblement différentes, comme en témoigne les valeurs de  $T_g$  pour les liquides ioniques [BMIM][PF<sub>6</sub>] et [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Ces disparités sont le reflet des différents protocoles de mesure et/ou de la présence d'impuretés (H<sub>2</sub>O, halogénures) dans les liquides ioniques <sup>[21]</sup>.

**Tableau 4.1 : Propriétés thermiques pour une série de sels issus de la famille dialkyl-imidazolium.**

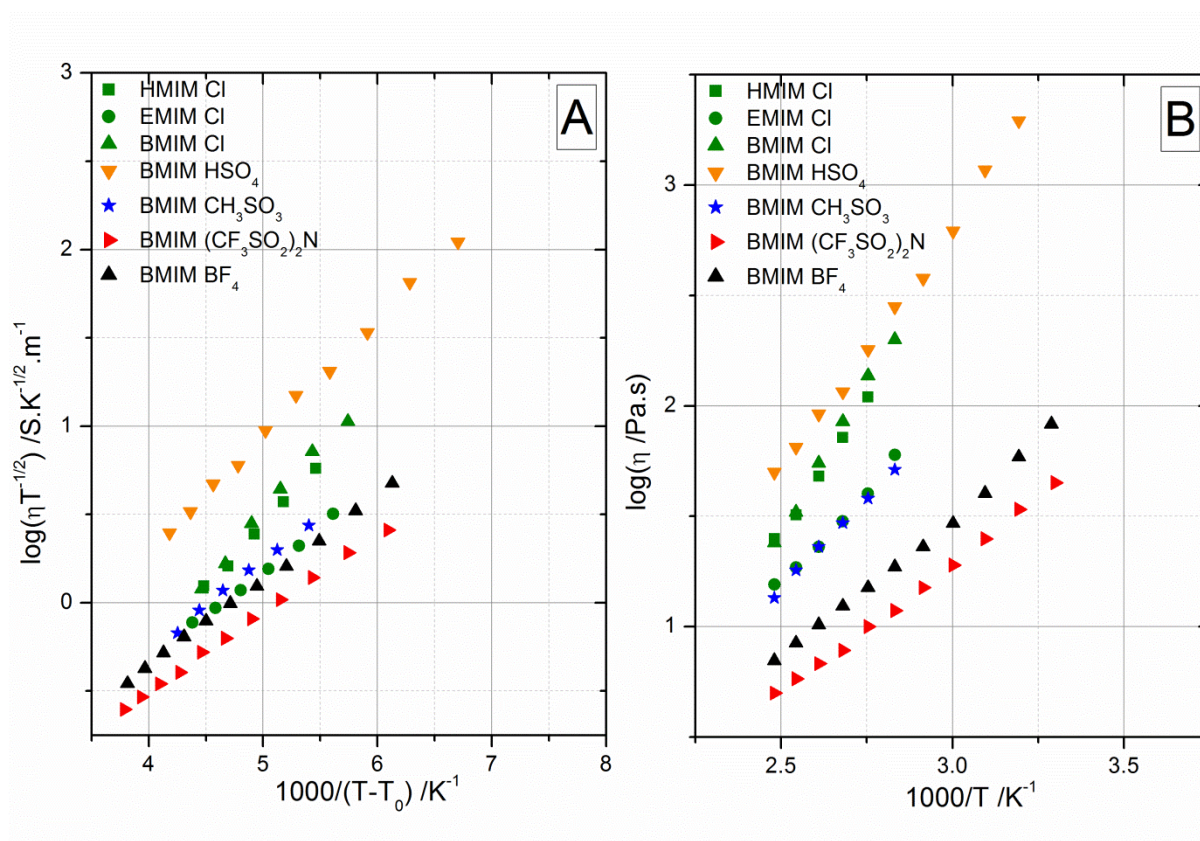
Cation	Anion	T <sub>f</sub> /°C (DSC)	T <sub>d</sub> /°C	T <sub>g</sub> /°C	<sup>(1)</sup> T <sub>g2</sub> /°C	<sup>(2)</sup> T <sub>0</sub> /°K
HMIM	Cl	<b>89 ; 87<sup>(3)</sup></b> 75 <sup>(a)</sup>	<b>338</b>	<b>-33</b>	<b>-30</b>	<b>180</b>
EMIM	Cl	<b>81 ;</b> 89 <sup>[22]</sup> ; 78 <sup>(a)</sup>	<b>280 ;</b> 285 <sup>[22]</sup>	<b>-40</b>	-32 <sup>[22]</sup>	<b>175</b> 191 <sup>[22](b)</sup>
BMIM	Cl	<b>71 ; 72<sup>(3)</sup></b> 65 <sup>[23]</sup> ; 41 <sup>[24]</sup> 73 <sup>(a)</sup>	<b>301</b> 250 <sup>[18]</sup> ; 254 <sup>[24]</sup>	<b>-68</b> -69 <sup>[18]</sup>	<b>-44</b> -48 <sup>[23]</sup>	<b>154</b>
BMIM	HSO <sub>4</sub>	<b>28</b> 28 <sup>(a)</sup>	<b>343</b>	<b>-54</b>	<b>-73</b>	<b>164</b>
BMIM	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	<b>70 ; 67<sup>(3)</sup></b> 77 <sup>(a)</sup>	<b>357</b>	<b>-49</b>	<b>-44</b>	<b>168</b>
BMIM	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	<b>-1</b> -4 <sup>[23](a)</sup> -3 <sup>[20]</sup>	<b>420 ;</b> 439 <sup>[18]</sup> 423 <sup>[20]</sup>	<b>-88</b> -86 <sup>[18]</sup> -87 <sup>[19]</sup> -87 <sup>[20]</sup>	<b>-181</b> -94 <sup>[23]</sup> -93 <sup>[20]</sup>	<b>139</b> 136 <sup>[20]</sup>
BMIM	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	13 <sup>[18]</sup> ; 17 <sup>[20]</sup> ; 16 <sup>(a)</sup>	409 <sup>[20]</sup>	-87 <sup>[20]</sup> -107 <sup>[25]</sup>	-82 <sup>[18]</sup> -80 <sup>[20]</sup>	141 <sup>[18](b)</sup> 143 <sup>[20](b)</sup> 166 <sup>[25]</sup>
BMIM	BF <sub>4</sub>	-82 <sup>[23]</sup> ; -75 <sup>(a)</sup>	403 <sup>[18]</sup> 425 <sup>[20]</sup> 425 <sup>[26]</sup>	-85 <sup>[18]</sup> -71 <sup>[27]</sup> -81 <sup>[28]</sup> -83 <sup>[20, 29]</sup> -105 <sup>[26]</sup> -95 <sup>[30]</sup>	-146 <sup>[23]</sup>	138 <sup>[18]</sup> 152 <sup>[27]</sup> 140 <sup>[20]</sup> 168 <sup>[26]</sup> 178 <sup>[30]</sup>
BMIM	PF <sub>6</sub>	11 <sup>[18]</sup> ; 10 <sup>[20]</sup> ; 8 <sup>(a)</sup>	433 <sup>[20]</sup>	-90 <sup>[18]</sup> -61 <sup>[28]</sup> -77 <sup>[20]</sup> -96 <sup>[25]</sup>	-84 <sup>[18]</sup> -86 <sup>[20]</sup>	133 <sup>[18]</sup> 177 <sup>[25]</sup>
BMIM	DCA	-6 <sup>[18]</sup> ; -6 <sup>(a)</sup>	300 <sup>[18]</sup>	-90 <sup>[18]</sup> -99 <sup>[25]</sup>	-95 <sup>[18]</sup>	137 <sup>[18]</sup> 183 <sup>[18](b)</sup> ; 174 <sup>[25]</sup>

**Les valeurs en gras proviennent de ce travail ;** <sup>(1)</sup>T<sub>g2</sub> = 2/3\*T<sub>f</sub> ; <sup>(2)</sup>T<sub>0</sub> = 3/4 T<sub>g</sub> ; <sup>(3)</sup> Valeur obtenue par ATG ; <sup>(a)</sup> Données Solvionic® ; <sup>(b)</sup> Valeur de T<sub>0</sub> déduite de T<sub>g2</sub>.

### 1.3.2. Viscosité de liquides ioniques purs

La Figure 4.6 représente les valeurs de viscosité dynamique (cf. Annexes p245 section 5) suivant les lois empiriques de Vogel Tammann Fulcher (figure A) et d'Eyring (figure B).

Tout d'abord, on constate logiquement une diminution de la viscosité lorsque la température augmente. Ensuite, lorsqu'on compare les lois empiriques, on s'aperçoit que la représentation VTF permet d'obtenir des droites bien définies et que la représentation d'Eyring présente un changement de pente pour certains liquides ioniques. En effet, une courbure est observée pour les liquides ioniques [BMIM][NTf<sub>2</sub>] et [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Cet effet n'est pas observé pour les autres liquides ioniques et cela est vraisemblablement lié au nombre de points de mesure. En effet, certains liquides ioniques ont un point de fusion supérieur à 70°C et par conséquent ceci réduit la plage de température de travail (mesures entre 80°C et 130°C). D'autre part, l'évolution de la viscosité selon la loi VTF indique des pentes de valeur différente suivant la nature et la structure du liquide ionique.

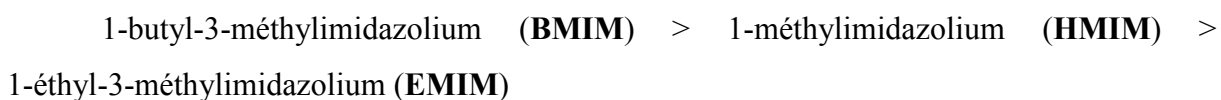


**Figure 4.6 : Evolution de la viscosité en fonction de la température selon les lois de Vogel Tammann Fulcher (A) et Eyring (B) pour les liquides ioniques issus de la famille des dialkyl-imidazolium.**

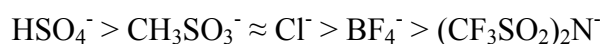


Selon la représentation graphique VTF, la pente correspond à l'énergie d'activation, soit l'énergie à fournir pour abaisser la viscosité d'une mole de liquide ionique (en  $\text{KJ.mol}^{-1}$ ). Le Tableau 4.2 rassemble les valeurs d'énergie d'activation et de viscosité dynamique mesurée (à  $80^\circ\text{C}$ ) pour chaque liquide ionique. On soulignera que les valeurs de viscosité des liquides ioniques  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  et  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  sont proches des valeurs mesurées par Watanabe et al. <sup>[29]</sup> et confirment la fiabilité de nos mesures.

Lorsqu'on s'intéresse aux variations des valeurs de l'énergie d'activation et de la viscosité suivant la longueur des chaînes alkyles (anions  $\text{Cl}^-$ ), on constate qu'elles décroissent telles que :



Ainsi, l'association du cation imidazolium et de l'anion chlorure présente un optimum de viscosité et d'énergie d'activation pour la longueur de chaîne éthyle. Généralement, l'association d'un anion et d'un cation imidazolium trouve un optimum de viscosité pour le radical éthyle <sup>[31]</sup>. Cet optimum est expliqué par une diminution des interactions entre les ions du liquide ionique. Cette diminution des interactions est causée par une délocalisation de la charge positive sur le cation <sup>[31]</sup>. Parallèlement, pour un cation  $\text{BMIM}^+$ , on observe que la viscosité à  $80^\circ\text{C}$  diminue suivant l'anion telle que :



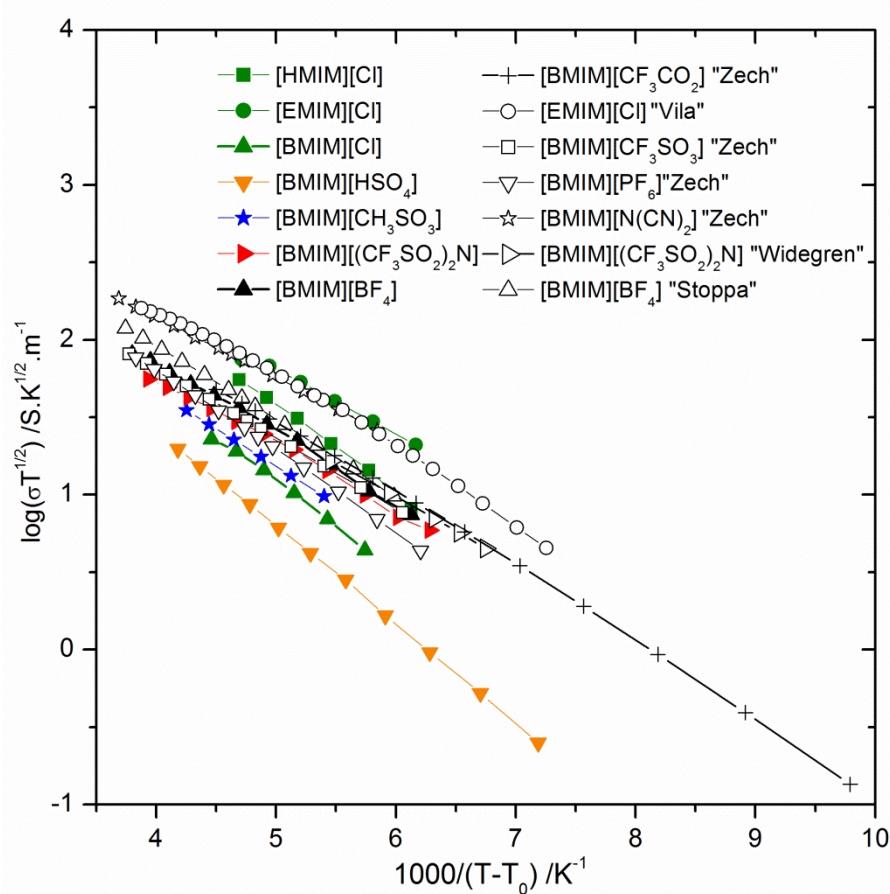
Ainsi, on observe que l'anion  $\text{HSO}_4^-$  conduit à une viscosité et une énergie d'activation supérieure. On peut l'expliquer par la présence du proton sur l'anion. En effet, le proton peut causer des interactions fortes entre les ions du liquide ionique. Ces liaisons intermoléculaires peuvent être à l'origine de la forte viscosité de  $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ . De même, le liquide ionique  $[\text{HMIM}][\text{Cl}]$  a un atome d'hydrogène sur le cation et présente également une forte viscosité et une forte énergie d'activation. En effet il est décrit, dans la littérature, que la présence de liaison hydrogène entraîne une augmentation de la viscosité <sup>[32-34]</sup>. Toutefois, il est également souligné que cet effet peut être contre balancé par la présence d'anions fluorés ou volumineux. Ces anions ont la faculté de délocaliser la charge et de réduire les interactions. Ce qui explique que les liquides ioniques avec les anions  $\text{BF}_4^-$  et  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  ont des valeurs de viscosité inférieures. Ainsi, cette diminution est liée à un affaiblissement de la liaison hydrogène entre le cation et l'anion du liquide ionique.

**Tableau 4.2 : Valeurs des viscosités et des énergies d'activation déterminées d'après l'équation Vogel Tammann Fulcher pour une série de sels issus de la famille dialkyl-imidazolium.**

Cation	Anion	$\eta_{80^\circ\text{C}}$ /cP	$E_\eta$ /KJ.mol <sup>-1</sup>
HMIM	Cl	110 (90°C)	13,11
EMIM	Cl	40 (90°C)	9,54
BMIM	Cl	200 137 (90°C)	14,60
BMIM	HSO <sub>4</sub>	281	12,64
BMIM	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	51.4	9,96
BMIM	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	11.8 44.9 (30°C) 40 (30°C) <sup>[29]</sup>	8,54
BMIM	BF <sub>4</sub>	18.6 82.7 (30°C) 75 (30°C) <sup>[29]</sup>	9,19

### 1.3.3. Conductivité de liquides ioniques purs

Les mesures de conductivité ionique ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (cf. Annexes p239 section 3.2.6). La Figure 4.7 représente les valeurs de conductivité ionique obtenues à partir de la loi de Vogel Tammann Fulcher. Parallèlement le Tableau 4.3 rassemble les valeurs de conductivité ionique, de conductivité molaire, d'énergie d'activation, du volume molaire et de la distance moyenne entre les ions du liquide ionique. Par souci de comparaison, la Figure 4.7 et le Tableau 4.3 introduisent les résultats obtenus dans ce travail et les résultats obtenus par d'autres groupes de recherche.



**Figure 4.7 : Conductivité ionique en fonction de la température selon la loi de Vogel Tammann Fulcher pour les liquides ioniques issus de la famille des dialkyl-imidazolium. Les courbes de couleurs avec des symboles pleins sont issues de ce travail et les autres courbes ont été tracées à partir des données de la littérature.**

Tout d'abord, la Figure 4.7 indique que les courbes de conductivité ionique ont un profil linéaire suivant la loi de Vogel Tammann Fulcher, que ce soit pour les mesures issues de ce travail ou les mesures issues de la littérature. Ceci confirme que la conductivité ionique est régie par la loi de Vogel Tammann Fulcher. Ensuite, on observe logiquement que la conductivité ionique augmente avec la température. Enfin, pour le liquide ionique [BMIM][BF<sub>4</sub>], la proximité entre les droites de conductivité ionique issues de nos mesures et de celles de Stoppa et al. <sup>[26]</sup> témoignent de la justesse des valeurs. En outre, les valeurs de conductivité ionique de [BMIM][BF<sub>4</sub>] et [BMIM][NTf<sub>2</sub>] sont proches de celles mesurées par d'autres auteurs (cf. Tableau 4.3).

**Tableau 4.3 : Valeurs de conductivité et paramètres provenant de l'équation VTF pour une série de sels issus de la famille dialkyl-imidazolium.**

Cation	Anion	$\sigma_{80^\circ\text{C}}$ /mS.cm <sup>-1</sup>	$\Lambda_{80^\circ\text{C}}$ /S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	$E_\sigma$ /KJ.mol <sup>-1</sup>	*V <sub>m</sub> (80°C) / cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	**IS / nm
HMIM	Cl	4,3	0,43	12,21	100	0,46
EMIM	Cl	11,2	1,48	8,89	132	0,51
BMIM	Cl	2,33	0,39	13,81	166	0,55
BMIM	HSO <sub>4</sub>	2,23	0,41	12,06	186	0,57
BMIM	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5,19	1,08	9,31	207	0,59
BMIM	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	15,8	4,80; 1,21 (30°C); 1,4 (30°C) <sup>[29]</sup>	8,15	304	0,67
BMIM	BF <sub>4</sub>	19,37	3,76; 0,80 (30°C)	8,64	194	0,58
BMIM	BF <sub>4</sub>	22,5 <sup>(c)</sup>	4,37 <sup>(c)</sup> ; 0,85 (30°C) <sup>[29]</sup>	9,19 <sup>(c)</sup>	194	0,58
EMIM	Cl	17,0 <sup>(d)</sup>	2,25 <sup>(d)</sup>	8,73 <sup>(d)</sup>	132	0,51
BMIM	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	16 <sup>(c)</sup>	3,63 <sup>(c)</sup>	8,60 <sup>(c)</sup>	227	0,61
BMIM	PF <sub>6</sub>	12,6 <sup>(c)</sup>	2,71 <sup>(c)</sup>	10,03 <sup>(c)</sup>	215	0,60
BMIM	(NC) <sub>2</sub> N	43 <sup>(c)</sup>	8,60 <sup>(c)</sup>	7,52 <sup>(c)</sup>	200	0,58

<sup>(c)</sup>Valeurs extrapolées à partir des données de Stoppa et Zech (cf. publications <sup>[25, 35]</sup>). <sup>(c)</sup>Valeurs extrapolées à partir des données de Villa et al. <sup>[36]</sup>. \*V<sub>m</sub> : Volume occupé par une mole de substance ou concentration ionique moyenne. \*\* IS : Interionic Spacing  $\approx (r^+ + r^-) \approx V_m^{1/3}$  Distance moyenne ion-ion.

L'analyse des résultats du Tableau 4.3 indique que, comme pour les valeurs de viscosité dynamique, les valeurs de conductivité et d'énergie d'activation varient suivant la nature de l'anion et de la structure du cation.

Pour le cation imidazolium, la conductivité molaire à 80°C décroît suivant la longueur de la chaîne alkyle, telle que (anion Cl<sup>-</sup>) :

$$\text{EMIM } (\Lambda_{80^\circ\text{C}} = 1,48 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}) > \text{HMIM } (\Lambda_{80^\circ\text{C}} = 0,43) > \text{BMIM } (\Lambda_{80^\circ\text{C}} = 0,39)$$

Pour expliquer les variations de conductivité molaire, il est nécessaire de s'intéresser à l'organisation microscopique et nanométrique des liquides ioniques.

De façon générale, on considère qu'à l'état liquide, les liquides ioniques possèdent une structure microscopique homogène. Toutefois, l'existence d'hétérogénéités nanométriques a pu être mise en évidence par la diffraction des rayons X <sup>[37]</sup>. Ces hétérogénéités sont de l'ordre de quelques nanomètres et leur taille est proportionnelle à la longueur de la chaîne. Ainsi, des phénomènes de ségrégation nanométrique peuvent expliquer l'origine des différences de conductivité suivant la longueur de la chaîne alkyle <sup>[26]</sup>. Hardacre et al. <sup>[38, 39]</sup> ont d'ailleurs étudié par diffraction des neutrons les liquides ioniques [C<sub>x</sub>MIM][Cl] et ils observent un ordre de charge à l'état liquide qui se rapproche de l'état solide. Par ailleurs, ils observent que cet ordre de charge évolue suivant la longueur de chaîne alkyle. Les études de simulation de dynamique moléculaire tendent également à dire que les chaînes alkyles entraînent l'existence de zones de ségrégation et que celles-ci augmentent avec la longueur de la chaîne <sup>[40, 41]</sup>. En conséquence, l'augmentation de la longueur de chaîne provoque une augmentation du degré de nano-ségrégation raison pour laquelle [EMIM][Cl] (chaîne éthyle) présente une meilleure conductivité que [BMIM][Cl] (chaîne butyle).

Toutefois, ceci n'explique pas pourquoi le cation [HMIM][Cl] présente une plus faible conductivité ionique et molaire que [EMIM][Cl]. Pour le comprendre, il faut s'intéresser au volume molaire du milieu et à la proximité des ions. Les liquides ioniques avec de courtes chaînes, tels que [HMIM][Cl], ont des interactions électrostatiques et des interactions de type liaisons hydrogènes plus importantes. Cette augmentation de la force des interactions pourraient diminuer la mobilité des ions. Ainsi, l'énergie à fournir pour vaincre les interactions et permettre le déplacement des ions est augmentée. D'ailleurs, on constate que, pour l'anion chlorure, l'énergie d'activation diminue suivant la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium, telle que :

$$\text{BMIM} (E_a = 13,81 \text{ KJ.mol}^{-1}) > \text{HMIM} (E_a = 12,21 \text{ KJ.mol}^{-1}) > \text{EMIM} (E_a = 8,89 \text{ KJ.mol}^{-1})$$

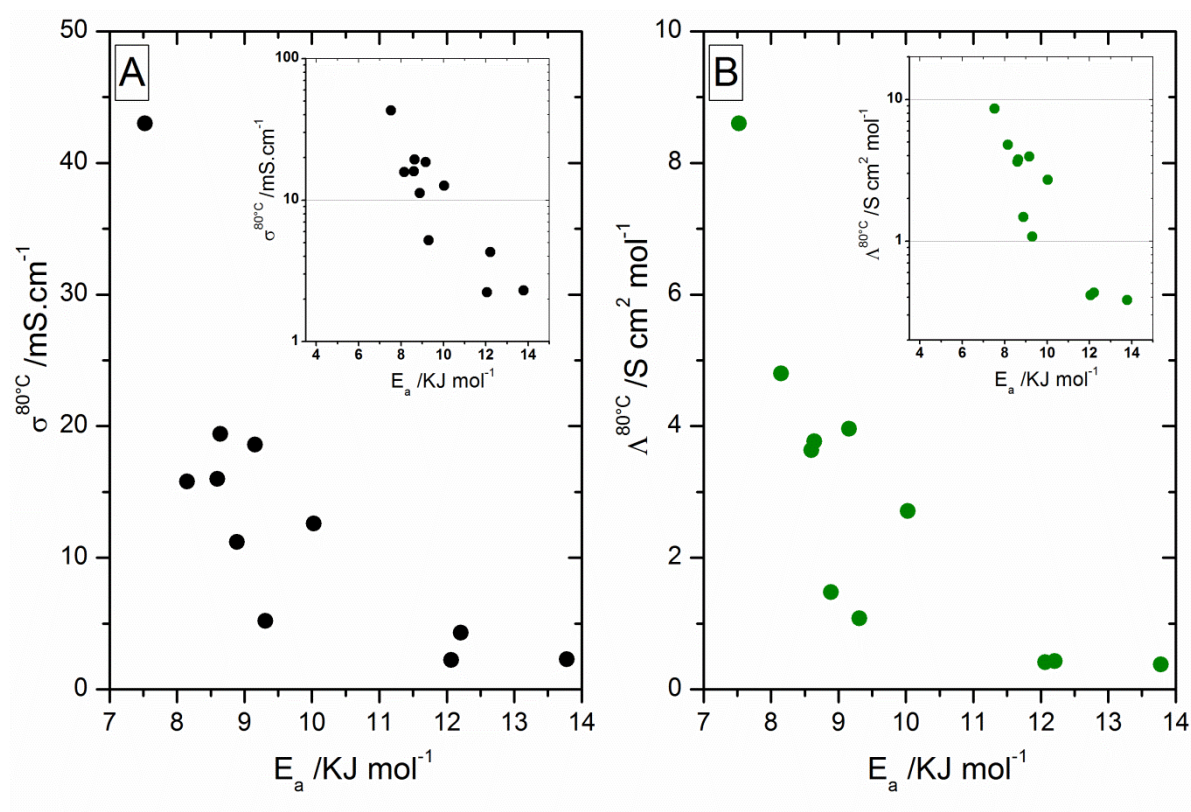
On peut supposer que cette tendance reflète les fortes interactions électrostatiques entre le cation et l'anion du liquide ionique. D'ailleurs, les interactions coulombiennes seront d'autant plus élevées que la distance entre les ions est faible. En effet, les interactions coulombiennes varient de façon inversement proportionnelle au carré de la distance entre les charges.

La distance moyenne entre les ions peut être calculée à partir du volume molaire du liquide ionique. Or, on constate que suivant la longueur de chaîne alkyle du liquide ionique, la plus faible distance entre les ions sera pour le liquide ionique [HMIM][Cl], puis [BMIM][Cl] et enfin [EMIM][Cl] (cf. Tableau 4.3). Ainsi, l'énergie d'activation

représente l'énergie à fournir pour le déplacement des ions disponibles dans le liquide ionique et est représentative de la difficulté de déplacement d'un ion sous l'action d'un champ électrique.

Ce raisonnement peut être élargi à l'ensemble des liquides ioniques. La Figure 4.8 représente, pour les liquides ioniques du Tableau 4.3, la conductivité ionique (graphe A) et la conductivité molaire (graphe B) en fonction de l'énergie d'activation. De la Figure 4.8A se dégage la tendance suivante : la conductivité ionique diminue avec l'énergie d'activation. Lorsque ces valeurs sont reportées sur une échelle logarithmique (cf. encadré Figure 4.8A), on observe un nuage de points qui a le profil d'une droite mal définie.

Toutefois, lorsque la conductivité ionique est normalisée par rapport à la concentration théorique en ions, on observe une diminution de cette déviation (cf. Figure 4.8B). Sur la Figure 4.8B on constate que le nuage de points est affiné et qu'il présente le profil d'une exponentielle. Une fois reporté sur une échelle logarithmique (cf. encadré Figure 4.8A), on observe de nouveau une droite, mais cette fois ci mieux définie.



**Figure 4.8 : Représentation de la conductivité ionique (A) et de la conductivité molaire (B) à 80°C en fonction de l'énergie d'activation pour des liquides ioniques issus de la famille dialkylimidazolium du Tableau 4.3 (Les encadrés A et B sont tracés en échelle log).**

Néanmoins, la concentration théorique en ions ne représente pas la quantité réelle ou efficace d'espèces sous forme ionique. En effet, seule une fraction des espèces permet la conduction ionique. Cette fraction, que l'on retrouve sous le terme de ionicité ( $y$ ), est définie comme le nombre d'espèces à l'état ionique, divisé par la concentration en sel dans la solution. Dans la littérature, on introduit la notion de concentration ionique efficace ( $C_{eff}$ ) qui correspond au produit de l'ionicité et de la concentration molaire, tel que :

$$C_{eff} = y * C_{LI} = \frac{\Lambda_{imp}}{\Lambda_{RMN}} * C_{LI} \quad \text{Équation 4.16}$$

Avec,  $C_{LI}$  la concentration théorique,  $C_{eff}$  concentration efficace d'espèces sous la forme ionique,  $y$  le degré de ionicité,  $\Lambda_{imp}$  espèces ioniques contribuant à la migration des espèces chargées dans un champ électrique (mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique) et  $\Lambda_{RMN}$  l'ensemble des espèces qui diffusent (mesure par résonance magnétique nucléaire). En définitive, la conductivité molaire efficace ( $\Lambda_{eff}$ ) dans un liquide ionique correspond à :

$$\Lambda_{eff} = y * \frac{\sigma}{C_{LI}} \quad \text{Équation 4.17}$$

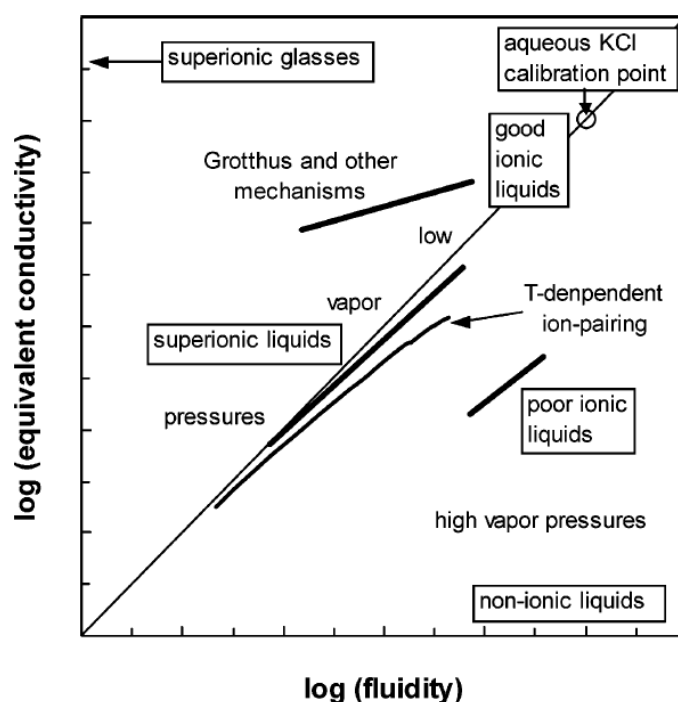
En pratique, la valeur d'ionicité implique la mesure par spectroscopie RMN. Or, cette mesure est seulement applicable pour les ions constitués des atomes  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ , et  $^7\text{Li}$ . En somme, tous les cations et anions qui ne possèdent pas ces atomes (tels que les anions :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $(\text{NC})_2\text{N}^-$ , ...) ne permettront pas de définir l'ionicité du liquide ionique. Or, cette ionicité a un impact important et permet de rationaliser les différences observées. Ces valeurs d'ionicité peuvent varier de façon importante pour une même famille de liquide ionique. À titre d'exemple, pour un même anion ( $\text{NTf}_2^-$ ) et différentes longueurs de chaîne sur le cation imidazolium, l'ionicité est comprise entre 0,76 et 0,54 <sup>[29]</sup>.

$$[\text{C}_1\text{mim}] \ (0,76) > [\text{C}_2\text{mim}] \ (0,75) > [\text{C}_4\text{mim}] \ (0,61) > [\text{C}_6\text{mim}] \ (0,57) > [\text{C}_8\text{mim}] \ (0,54)$$

Ainsi, pour les liquides ioniques  $[\text{C}_x\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ , la fraction d'espèces sous forme ionique est variable et est comprise entre 54 et 76 %. Ces valeurs indiquent que les liquides ioniques ont environ 40% d'ions appariés qui ne participeront pas à la conduction ionique. Ces valeurs mettent l'accent sur la nécessité d'accéder aux valeurs d'ionicité pour comparer les conductivités molaires efficaces ou « réelles » ( $\Lambda_{eff}$ ) et définir l'influence de la nature et de la structure des anions et cations du liquide ionique.

### 1.3.4. Représentation de Walden et ionicité des liquides ioniques

Différentes approches ont été utilisées pour définir l'ionicité d'un liquide ionique. La première est qualitative et s'appuie sur la règle de Walden qui est représentée par le logarithme de la conductivité équivalente ( $\log \Lambda$ ) par rapport au logarithme de l'inverse de la viscosité ( $\log \eta^{-1}$ ). Angell et al. <sup>[13]</sup> ont utilisé ce diagramme pour définir différentes classes de liquides ioniques. Ces catégories sont définies par comparaison d'une solution aqueuse dite « idéale » contenant 1 mol.L<sup>-1</sup> de KCl (cf. Figure 4.9).



**Figure 1.** Classification diagram for ionic liquids, based on the classical

**Figure 4.9 : Diagramme de classification des liquides ioniques, basé sur la règle de Walden <sup>[13]</sup>.**

Ce diagramme permet de définir différents groupes de liquides ioniques qui correspondent à des formes distinctes d'association entre le cation et l'anion du liquide ionique. Si le liquide correspond à un ensemble d'ions indépendants, le liquide ionique sera à proximité de la ligne dite « idéale » de la solution aqueuse de KCl à 1 mol.L<sup>-1</sup> (on présume l'absence d'interactions ions-ions). Dans le cas contraire, le liquide est sub-ionique. Il est considéré comme « pauvre », ce qui entraîne une faible conductivité et une haute pression de vapeur. Enfin, la région super-ionique du diagramme montre la présence d'une haute mobilité des porteurs de charges. Cet excès de mobilité peut être expliqué par un mécanisme de type Grotthus.



Ce mécanisme a lieu lorsque le proton peut se mouvoir à travers la structure par le biais d'une chaîne qui présente une plus faible barrière énergétique que celle caractérisant le processus du flux visqueux. Ce déplacement peut être décrit par la règle de Walden partielle (cf. équation 4.18) :

$$\sigma C \eta^\alpha = \Lambda \eta^\alpha = \text{constante} \quad \text{Équation 4.18}$$

Avec  $\alpha \leq 1$

Pour  $\alpha = 1$ , on obtient la droite de calibration en Figure 4.9. C'est le cas d'une solution aqueuse de KCl de concentration 1 mol.L<sup>-1</sup>. En effet, à 25°C les logarithmes de la conductivité molaire et de l'inverse de la viscosité dynamique ont une valeur d'environ 2,05.

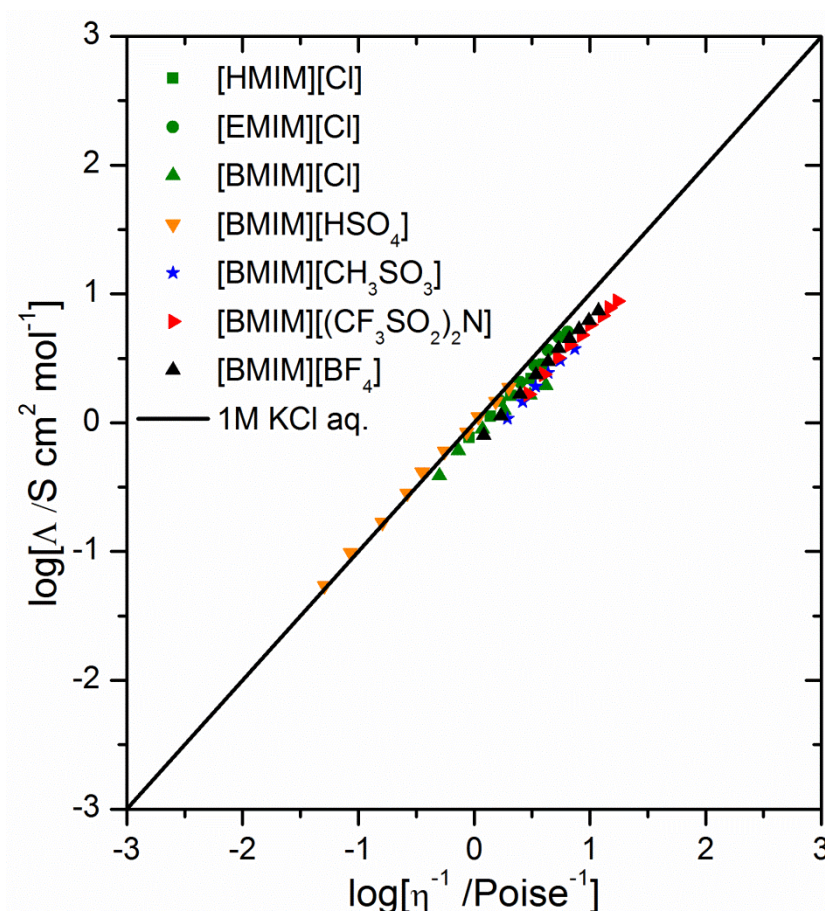
Schreiner et al. <sup>[42]</sup> ont récemment discuté du faible intérêt de l'utilisation d'une droite établie en milieu aqueux et d'une concentration de 1 mol.L<sup>-1</sup> pour la comparaison des liquides ioniques. En effet, il est légitime de se poser la question de l'intérêt de l'utilisation d'un milieu aqueux pour la comparaison de sels fondus. Par ailleurs, on peut s'interroger sur l'utilisation d'une concentration de 1 mol.L<sup>-1</sup> comme solution de référence dite « idéale » alors qu'il serait possible d'utiliser des solutions plus diluées ([KCl] = 0,01 mol.L<sup>-1</sup>). En effet, la solution dite « idéale » correspond à une solution infiniment diluée, permettant de négliger les interactions entre ions. Ainsi, il serait préférable de prendre une concentration inférieure à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Dans le cas où on prend une solution aqueuse de KCl infiniment diluée, les valeurs de la littérature <sup>[43]</sup> indiquent que, dans la représentation de Walden, la pente n'est pas de 1 mais de 0,87 <sup>[42]</sup>. En définitive, il semble que la concentration de 1 mol.L<sup>-1</sup> corresponde à un cas particulier pour lequel on obtient une droite de pente égale à 1. Il est donc naturel de se questionner sur l'intérêt de l'utilisation de cette représentation pour la détermination ou la comparaison de l'ionicité d'un liquide ionique.

À défaut de permettre une analyse quantitative, la représentation de Walden permet de vérifier la linéarité de la conductivité équivalente en fonction de la température. Une déviation de cette droite est attribuée à une variation de l'ionicité du milieu (cf. Figure 4.9). Il peut donc être utile d'utiliser cette représentation graphique pour observer qualitativement l'évolution de l'ionicité en fonction de la température.

La Figure 4.10 montre la représentation de Walden pour les différents liquides ioniques issus de la famille dialkyl-imidazolium. On observe que les droites sont toutes à proximité de la

droite idéale, ce qui correspondrait à l'indépendance des ions et à leur complète dissociation <sup>[13]</sup>. Or, il a été vu que pour des liquides ioniques à proximité de cette droite, environ 40% des espèces étaient appariées. Ainsi, il est légitime de se questionner sur l'intérêt et la justesse de l'utilisation du graphe de Walden pour traduire la bonne dissociation d'un liquide ionique.

Pour autant, la représentation de Walden permet de vérifier que l'énergie du flux visqueux contrôle le déplacement des ions en solution. Dans le cas présent, on constate une bonne linéarité pour l'ensemble des liquides ioniques, à l'exception de points réalisés à 120°C et/ou 130°C. Pour ces températures, on constate parfois une déviation des droites comme dans le cas des liquides ioniques [EMIM][Cl], [BMIM][BF<sub>4</sub>] et [BMIM][NTf<sub>2</sub>].



**Figure 4.10 : Représentation de Walden pour des liquides ioniques issus de la famille dialkylimidazolium du Tableau 4.3 (zone grisée).**

Cette déviation indiquerait une évolution de l'ionicté à partir de 120°C. Toutefois, avant cette température, la linéarité des courbes indique que le nombre d'ions n'évolue pas dans le

liquide ionique. Ainsi, pour s'affranchir d'une éventuelle évolution de l'ionicté, la comparaison des valeurs sera faite à 80°C (conductivité molaire,...).

Parallèlement, nous avons souhaité déterminer l'ionicté des liquides ioniques et plus spécifiquement l'ionicté des liquides ioniques chlorés. En effet, la perspective de leurs utilisations dans un procédé de récupération nécessite de comprendre les limitations du transport de matière.

Récemment, Watanabe et al. [29, 44] ont utilisé la spectroscopie UV-visible (cf. Annexes p248 section 8) pour déterminer l'ionicté des liquides ioniques. Pour ce faire, ils utilisent des sondes solvatochromiques (sondes moléculaires fluorescentes) qui permettent de relier le déplacement d'un pic d'absorption à la valeur de l'ionicté d'un liquide ionique.

Au préalable, les valeurs du déplacement des pics d'adsorption des sondes ont été calibrées par rapport aux valeurs de l'ionicté établies par spectroscopie RMN et SIE. Ainsi, la Figure 4.11 représente les deux courbes de calibration définies pour les sondes solvatochromiques  $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tem})][\text{BPh}_4]$  et  $\text{E}_\text{T}(30)$  (betaine Reichardt). En définitive, ils utilisent le lien entre l'ionicté et les paramètres de polarité des solvants. La sonde  $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tem})][\text{BPh}_4]$  interagit préférentiellement avec les éléments donneurs d'électrons et sera donc plus sensible à l'anion. La sonde  $\text{E}_\text{T}(30)$  interagit préférentiellement avec les espèces acceptrices d'électrons et sera donc plus sensible au cation du liquide ionique [31].

Ces graphiques rendent possible l'estimation de l'ionicté d'un liquide ionique par le report des valeurs obtenues par les seules valeurs de spectroscopie UV visible.

Le Tableau 4.4 reporte l'ionicté ( $y$ ), la conductivité molaire théorique ( $\Lambda^{80^\circ\text{C}}$ ) et efficace ( $\Lambda_{\text{eff}}^{80^\circ\text{C}}$ ), le coefficient  $\alpha$  de la loi de Walden, défini par le rapport des énergies d'activation de viscosité ( $E_\eta$ ) et conductivité ( $E_\sigma$ ).

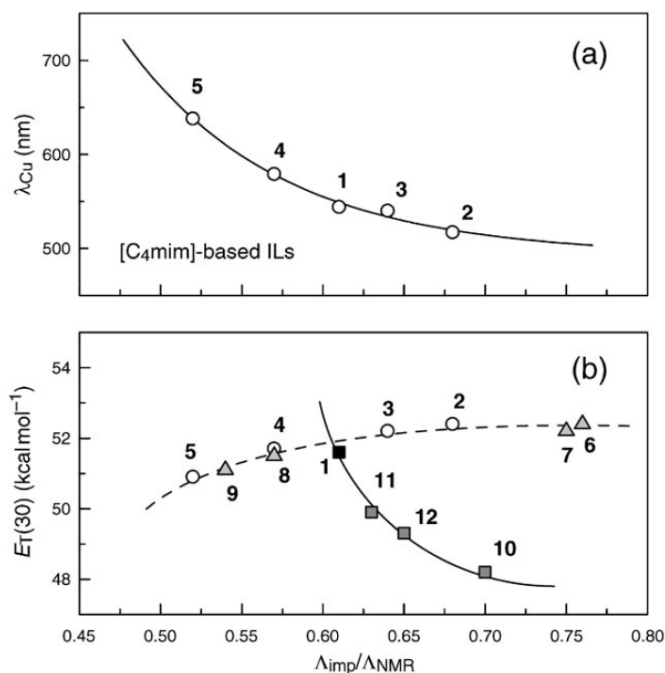


Fig. 3 Polarity scales plotted as a function of  $\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ , (a)  $\lambda_{Cu}$  and

**Figure 4.11 : Echelle de polarité en fonction du rapport  $\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$  (a)  $\lambda_{Cu}$  et (b)  $E_T(30)$ . Les liquides ioniques sont [C4mim][NTf<sub>2</sub>] (1), [C4mim][PF<sub>6</sub>] (2), [C4mim][BF<sub>4</sub>] (3), [C4mim][TfO] (4), [C4mim][tfa] (5), [C1mim][NTf<sub>2</sub>] (6), [C2mim][NTf<sub>2</sub>] (7), [C6mim][NTf<sub>2</sub>] (8), [C8mim][NTf<sub>2</sub>] (9), [bmpyr][NTf<sub>2</sub>] (10), [bpy][NTf<sub>2</sub>] (11) et [N1114][NTf<sub>2</sub>] (12) <sup>[44]</sup>.**

Tout d'abord, on constate que pour l'ensemble des liquides ioniques, l'exposant de la loi de Walden est voisin de 0,94. Ces valeurs indiquent une bonne cohérence entre les énergies d'activation calculées à partir des deux mesures indépendantes de la conductivité ionique et celles calculées à partir de la viscosité dynamique. Ensuite, les mesures par spectroscopie UV-visible avec la sonde  $E_T(30)$  ont permis de définir l'ionicté de [BMIM][Cl], [BMIM][NTf<sub>2</sub>] et [BMIM][BF<sub>4</sub>]. En ce qui concerne les autres pics, la sonde  $E_T(30)$  n'a pas permis d'observer un pic d'adsorption. Par ailleurs, dans le cadre de ce travail, il n'a pas été possible d'utiliser la sonde [Cu(acac)(tem)][BPh<sub>4</sub>] qui doit permettre l'acquisition d'autres valeurs de l'ionicté pour les liquides ioniques restants.

En dépit du peu de valeurs obtenues, on observe que celles de [BMIM][NTf<sub>2</sub>] et [BMIM][BF<sub>4</sub>] sont identiques à celles mesurées par d'autres groupes <sup>[29, 44]</sup>. Parallèlement, l'analyse des valeurs de l'ionicté montre que, quelque soit la nature de l'anion du liquide ionique, la fraction d'espèces sous forme ionique est faible et comprise entre 0,5 et 0,64. Ceci confirme que près de la moitié des ions sont appariés et ne sont pas impliqués dans la conduction ionique.

**Tableau 4.4 : Valeurs de conductivité et paramètres provenant de l'équation VTF et du produit de Walden pour une série de sels issus de la famille dialkyl-imidazolium.**

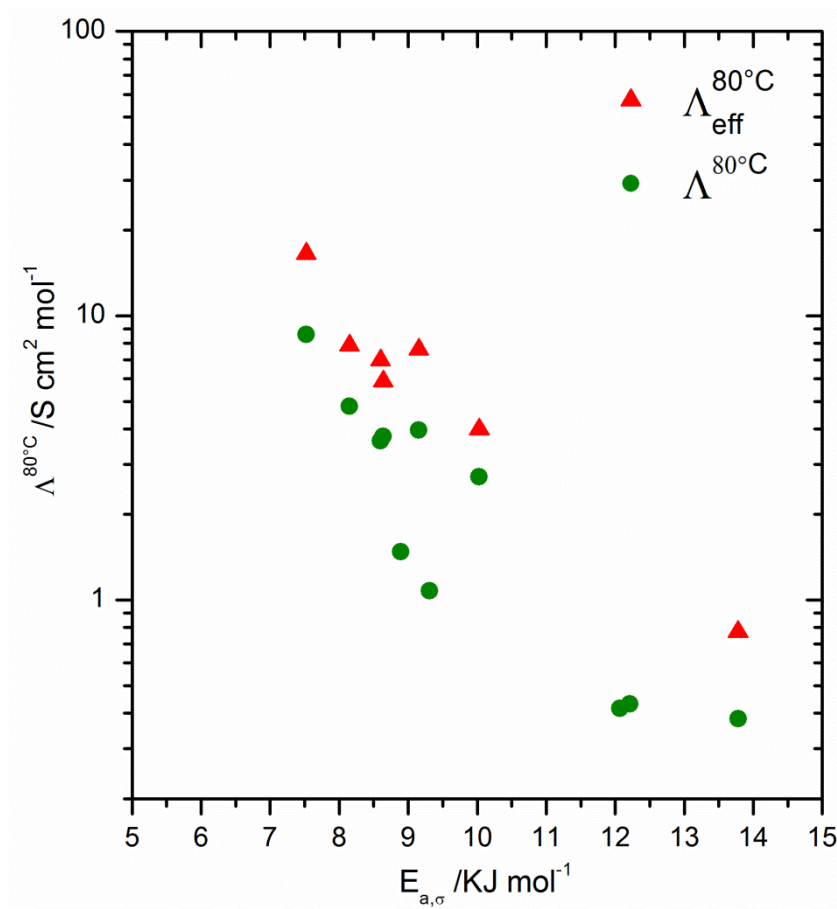
Cation	Anion	$E_{\sigma}$ /KJ.mol <sup>-1</sup>	$E_{\eta}$ /KJ.mol <sup>-1</sup>	* $\alpha$	$\sigma_{80^{\circ}\text{C}}$ /mS.cm <sup>-1</sup>	$\Lambda^{80^{\circ}\text{C}}$ /S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	$\gamma$ (ionicité)	$\Lambda_{eff}^{80^{\circ}\text{C}}$ /S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>
HMIM	Cl	12,21	13,11	0,93	4,3	0,43	-	-
EMIM	Cl	8,89	9,54	0,93	11,2	1,48	-	-
BMIM	Cl	13,81	14,60	0,95	2,33	0,39	0,5	0,76
BMIM	HSO <sub>4</sub>	12,06	12,64	0,95	2,23	0,41	-	-
BMIM	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	9,31	9,96	0,93	5,19	1,08	-	-
BMIM	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	8,15	8,54	0,95	15,8	4,80	0,61; 0,61 <sup>[44]</sup>	7,87
BMIM	BF <sub>4</sub>	8,64	9,19	0,94	19,37	3,76	0,64	5,89
BMIM	BF <sub>4</sub>	9,19 <sup>(c)</sup>	-	-	22,5 <sup>(c)</sup>	4,37 <sup>(c)</sup>	0,64 <sup>[44]</sup>	6,83
EMIM	Cl	8,73 <sup>(d)</sup>	-	-	17,0 <sup>(d)</sup>	2,25 <sup>(d)</sup>	-	-
BMIM	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	8,60 <sup>(c)</sup>	-	-	16 <sup>(c)</sup>	3,63 <sup>(c)</sup>	0,57 <sup>[29]</sup>	6,37
BMIM	PF <sub>6</sub>	10,03 <sup>(c)</sup>	-	-	12,6 <sup>(c)</sup>	2,71 <sup>(c)</sup>		-
BMIM	(NC) <sub>2</sub> N	7,52 <sup>(c)</sup>	-	-	43 <sup>(c)</sup>	8,60 <sup>(c)</sup>	0,52 <sup>[45]</sup>	16,55
BMIM	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	9,16 <sup>(c)</sup>	-	-	18,6 <sup>(c)</sup>	3,96 <sup>(c)</sup>	0,52 <sup>[44]</sup>	7,62

<sup>(c)</sup>Valeurs extrapolées à partir des données de Stoppa et Zech (cf. publications <sup>[25, 35]</sup>). <sup>(d)</sup>Valeurs extrapolées à partir des données de Villa et al. <sup>[36]</sup>. \* $\alpha = E_{\sigma} / E_{\eta}$ .

### 1.3.5. Relation entre la conductivité molaire et l'énergie d'activation

À partir des valeurs de l'ionicité, il a été possible de calculer les valeurs de conductivité molaire effective. La Figure 4.12 représente la relation entre l'énergie d'activation ( $E_{\sigma}$ ) et la conductivité molaire à 80°C. Les points verts représentent la conductivité molaire normalisée à partir de la concentration théorique en ions.

Les points rouges définissent la conductivité molaire effective normalisée à partir de la concentration théorique en ions et pondérée de la valeur de l'ionité.



**Figure 4.12 : Relation logarithmique entre l'énergie d'activation ( $E_\sigma$ ) et la conductivité molaire à 80°C normalisée par rapport à la concentration en ions théorique ( $\Lambda^{80^\circ\text{C}}$ ) et pondérée par l'ionité ( $\Lambda_{\text{eff}}^{80^\circ\text{C}}$ ) dans des liquides ioniques issus de la famille des dialkyl-imidazolium.**

On constate qu'une large proportion des points rouges, sont alignés et forment une droite (représentation logarithmique). Ceci nous indique une variation exponentielle de la conductivité molaire en fonction de l'énergie d'activation, bien qu'on constate une légère dispersion des points de mesures. En marge de cette déviation, le manque de points ne permet pas d'être catégorique vis-à-vis de la validité de cette droite.

En effet, il est nécessaire que d'autres groupes de recherche étudient cette question et que d'autres types de liquides ioniques soient traités pour parfaire et valider la tendance. Pour cela, il est nécessaire que les groupes de recherche établissent des valeurs d'énergie

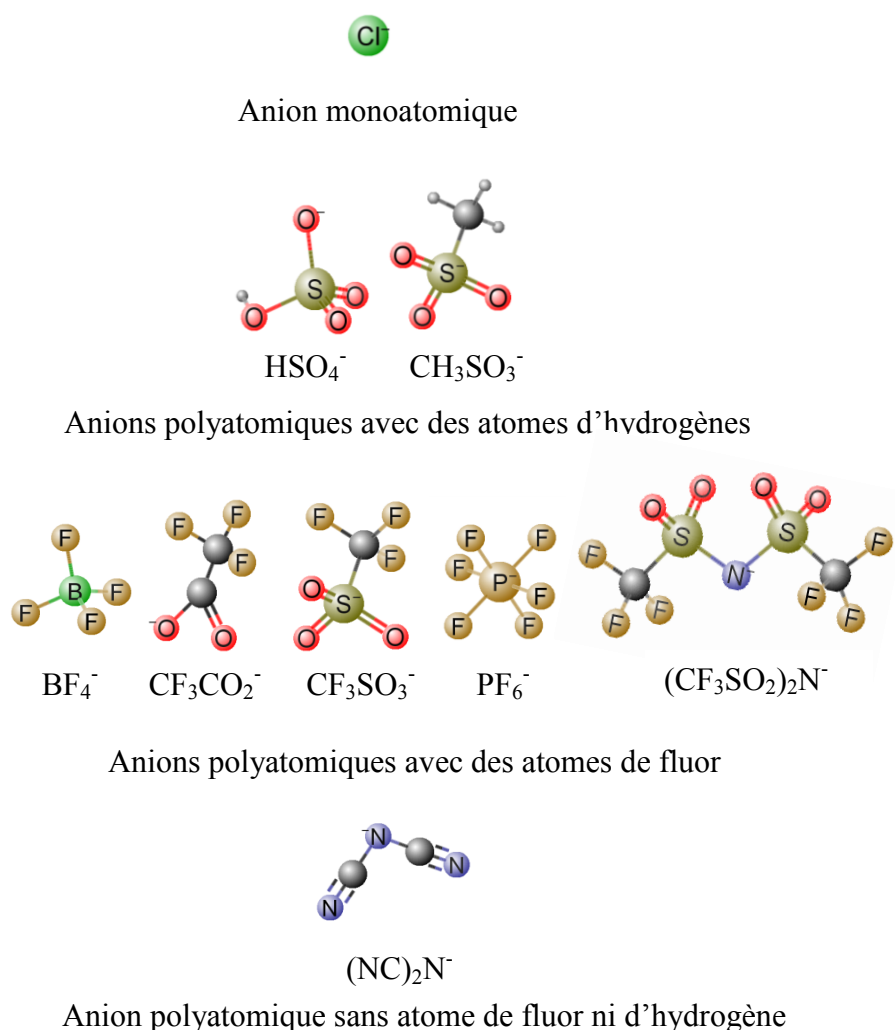
d'activation à partir de la même relation mathématique (équation VTF), ce qui n'est clairement pas le cas actuellement.

Dans le cas où cette tendance se confirmerait, l'obtention d'une droite empirique permettrait de déterminer la conductivité molaire efficace. En effet, l'écart entre la conductivité molaire calculée à partir de la concentration théorique et la courbe empirique correspond à la proportion d'ions appariés. Ainsi, avec les valeurs de concentration théoriques en ions et les valeurs de l'énergie d'activation, il serait possible de déterminer l'ionité et la conductivité molaire efficace (cf. équation 4.17), et ce, sans l'utilisation de la spectroscopie RMN ou UV-visible.

### **1.3.6. Relation entre la nature, la structure et l'énergie d'activation des liquides ioniques**

Pour une meilleure compréhension des liquides ioniques, l'un des objectifs de nombreux groupes de recherche est d'établir un lien entre des paramètres mesurables, la nature, la structure des LI et l'évolution des propriétés physico-chimiques. De cette façon, il est possible d'adapter la structure et la nature des ions suivant les propriétés souhaitées. Loin d'avoir établi ce paramètre, nous pensons que les valeurs d'énergie d'activation peuvent être utiles et complémentaires pour définir l'influence du cation et de l'anion vis-à-vis des propriétés de transport de matière.

Ayant précédemment traité de l'influence de la longueur de la chaîne alkyle, nous allons maintenant nous focaliser sur la relations entre la nature, la taille et l'énergie d'activation des anions. Dans le cas présent, on distinguera les anions monoatomiques, les anions polyatomiques, les anions possédant des atomes d'hydrogène et les anions possédant des atomes de fluor (cf. Figure 4.13). Mais, comme on pourra le voir, il est difficile de traiter les paramètres indépendamment les uns des autres.



**Figure 4.13 : Représentation en trois dimensions des anions du Tableau 4.4.**

En premier lieu, on constate que, quelle que soit la longueur de la chaîne du cation imidazolium, les liquides ioniques composés de l'anion monoatomique  $\text{Cl}^-$  possèdent tous de très fortes énergies d'activation. Ceci est attribuable à une forte localisation de la charge sur l'anion du liquide ionique. Cette localisation aura tendance à favoriser la force des interactions électrostatiques au détriment de i) l'ionicité et ii) de l'énergie à fournir pour permettre le déplacement des ions.

Pour les anions polyatomiques, le liquide ionique composé de l'anion  $\text{HSO}_4^-$  présente la plus forte énergie d'activation ( $12,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). La présence d'un atome d'hydrogène favorise la formation de liaisons hydrogène. Celles-ci augmentent l'énergie à acquérir pour permettre le déplacement des ions et entraînent leurs appariements.



En conséquence, le coefficient d'ionicté sera plus faible et peu d'espèces seront sous forme ionique. Toutefois, une faible dissociation du liquide ionique devrait se matérialiser par la présence d'une droite dans la région sub-ionique du graphique de Walden. Or, le liquide ionique a été trouvé proche de la ligne de base (cf. Figure 4.10). Tout porte à croire que les liaisons hydrogène ne diminuent pas l'ionicté, mais augmentent l'énergie à fournir pour le déplacement des ions. L'impact des protons peut également être observé sur le liquide ionique [HMIM][Cl] qui présente une très forte énergie d'activation ( $12,21 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) due à la substitution de la chaîne alkyle par un atome d'hydrogène en position C<sub>3</sub>. L'influence des liaisons hydrogène est également visible lorsque l'on compare les anions  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  et  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ . Dans le cas où l'on substitue les atomes de fluor par trois atomes d'hydrogène, on constate que la valeur de l'énergie d'activation augmente de  $8,60 \text{ KJ.mol}^{-1}$  à  $9,31 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Ceci montre à la fois l'impact des atomes d'hydrogène, mais également l'intérêt des atomes de fluor.

En effet, lorsque les anions disposent d'atomes de fluor, on observe une diminution des énergies d'activation avec, un minimum pour l'anion  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  ( $8,15 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ). La diminution de l'énergie d'activation peut être expliquée par un phénomène d'écrantage des charges dû à la présence des atomes de fluor. Il est prévu que l'écrantage diminue la tension de surface et donc la viscosité du liquide ionique induisant alors une augmentation de la conductivité ionique <sup>[3]</sup>. Par ailleurs, on constate que, pour la catégorie des anions fluorés, l'écart entre les énergies d'activation est faible mais non nul. Les différences observées entre les anions fluorés peuvent être rationalisées par l'encombrement stérique ou par la présence de groupes fonctionnels. En effet le volume de l'ion et les groupes fonctionnelles sont des paramètres qui provoquent des variations de la localisation de la charge sur l'anion. Ainsi, un anion volumineux favorise la délocalisation de la charge, mais aura une plus faible probabilité de trouver un espace vide pour se déplacer (ex :  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) et inversement.

En définitive, il est impératif d'avoir un anion de petite taille et ayant une charge répartie. Ceci explique que les anions symétriques et disposant d'atomes de fluor présentent de faibles valeurs d'énergie d'activation ( $\text{BF}_4^-$  et  $\text{PF}_6^-$ ).

Enfin, il convient de s'interroger sur l'anion  $(\text{NC})_2\text{N}^-$  qui présente la meilleure énergie d'activation, conductivité molaire, viscosité ( $31\text{cP}$  à  $25^\circ\text{C}$  <sup>[46]</sup>) et un degré de dissociation de 0,52 soit 48% d'espèces qui ne participent pas à la conduction ionique.

Il a été suggéré que de façon générale, les liquides ioniques qui possèdent le groupement carbonitrile ont une délocalisation plus importante de leurs charges due à l'effet électronégatif du groupement. Ceci, combiné avec un faible encombrement stérique, explique la faible viscosité et les bonnes propriétés de conductivité ionique <sup>[3]</sup>.

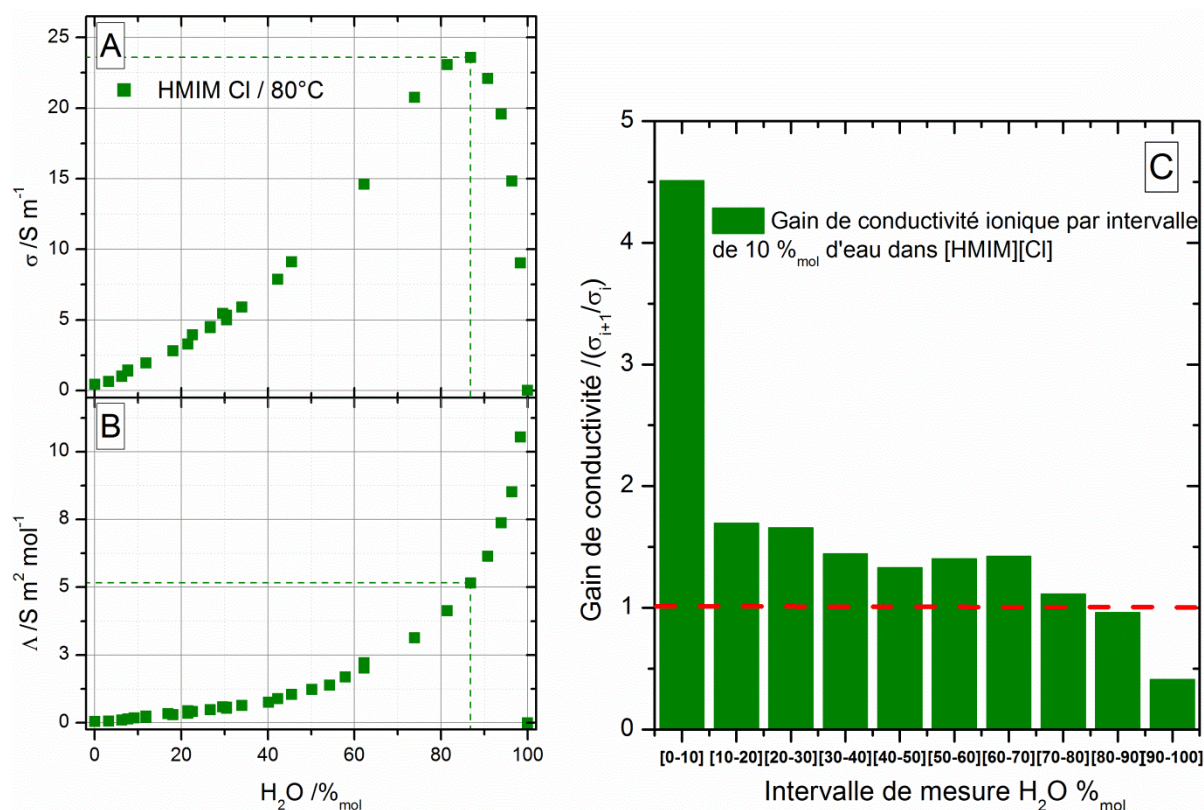
Au vu de la faible ionicité du liquide ionique [BMIM][(NC)<sub>2</sub>N] ( $y = 0,52$ ), on peut se poser la question de l'intérêt d'avoir toutes les espèces à l'état ionique. Les liquides ioniques qui présentent la plus forte conductivité ne sont pas ceux qui présentent la meilleure ionicité. La diminution du nombre d'espèces ioniques doit faciliter le déplacement des ions. On peut supposer qu'il existe un optimum entre la valeur de l'ionicité, de viscosité et de conductivité ionique. D'ailleurs, Noda et al. <sup>[16]</sup> expliquent que la faible viscosité de certains liquides ioniques est due aux fortes interactions entre l'anion et le cation. Cette association permettrait de former des agrégats neutres qui réduiraient la concentration ionique et donc les interactions coulombiennes, induisant ainsi une diminution de la viscosité.

### 1.3.7. Evolution de la conductivité ionique en fonction de la teneur en eau

L'influence de l'eau relève d'une importance cruciale. Il est attendu que l'eau altère les propriétés physico-chimiques et plus particulièrement les propriétés de transport de matière. D'ailleurs, que le liquide ionique soit miscible ou immiscible, une fraction d'eau permettra d'abaisser la viscosité et ainsi d'augmenter la conductivité ionique <sup>[21]</sup>. Dans l'objectif qui est le nôtre, les propriétés de transport doivent être suffisamment importantes pour assurer une bonne conductivité ionique et une faible chute ohmique. Au-delà des aspects réactionnels (lixiviation des déchets, récupération par électrodéposition) et des aspects de conductivité, la viscosité du milieu sera également un paramètre important qui conditionnera la perte de matière dans des étapes telles que la filtration.

Actuellement, la solution que nous préconisons implique l'utilisation de liquide ionique avec la présence d'anions Cl<sup>-</sup>. Nous avons vu que l'utilisation de liquide ionique avec des anions monoatomiques présente de fortes énergies d'activation, de faibles valeurs de conductivité ionique et de faibles valeurs de viscosité. Toutefois, les tests de lixiviation ont montré que la présence d'eau permettait d'obtenir des résultats satisfaisants pour une application industrielle. Ainsi l'utilisation de liquides ioniques chlorurés est envisageable.

Dans ce travail, il est question de quantifier l'évolution de la conductivité ionique et molaire en fonction de la teneur en eau. La Figure 4.14 représente la conductivité ionique (A) et molaire (B) en fonction de la teneur en eau à 80°C dans le liquide ionique [HMIM][Cl]. Parallèlement, la Figure 4.14C représente le gain de conductivité ionique pour des ajouts de 10 %<sub>mol</sub> d'eau dans [HMIM][Cl].

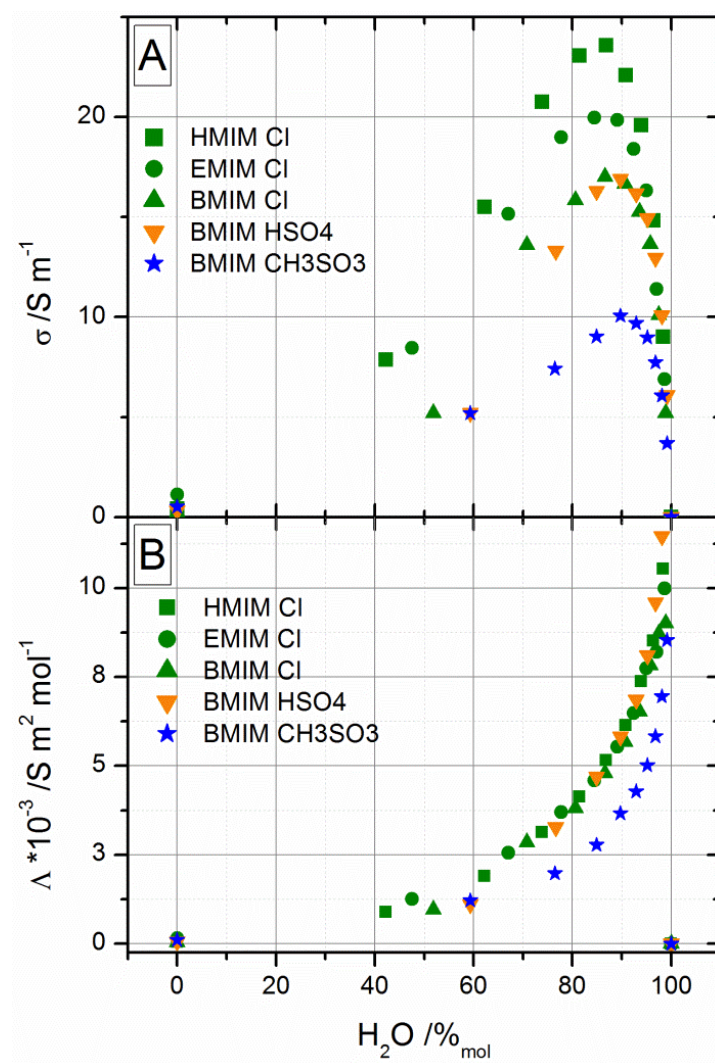


**Figure 4.14 : Représentation pour le liquide ionique [HMIM][Cl] de la conductivité ionique (A) et de la conductivité molaire (B) en fonction du pourcentage molaire en eau à 80°C.**

**Le graphe (C) représente le rapport des conductivités ioniques par intervalle de 10 %<sub>mol</sub> d'eau ajoutée dans [HMIM][Cl].**

Tout d'abord, on constate que les conductivités ionique et molaire augmentent fortement avec la teneur en eau et on observe un maximum de conductivité ionique à 86 %<sub>mol</sub> d'eau. Evidemment, cette teneur en eau revient à avoir une solution aqueuse concentrée en sel de [HMIM][Cl] et cela ne présente aucun intérêt pour l'application souhaitée. Pour une plus faible teneur en eau, on constate néanmoins un gain important de la conductivité ionique. Ce gain est représenté par la Figure 4.14C qui indique que l'addition de 10 %<sub>mol</sub> d'eau multiplie par 4,5 la conductivité ionique du liquide ionique. Lorsqu'on ajoute à nouveau de l'eau, le gain relatif diminue et la conductivité ionique est alors seulement multipliée par 1,69.

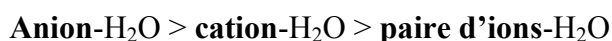
Les ajouts suivants induisent des augmentations similaires jusqu'à ce que la concentration en ions soit faible et induise une perte de conductivité ionique. Globalement, le graphique C met en avant l'impact et l'intérêt que peut avoir l'ajout d'une fraction d'eau dans un liquide ionique. Ce travail a été étendu aux différents liquides ioniques hydrophiles et entièrement miscibles avec l'eau. La Figure 4.15 représente l'évolution de la conductivité ionique et molaire en fonction de la quantité d'eau à 80°C.



**Figure 4.15 : Représentation de la conductivité ionique (A) et de la conductivité molaire (B) en fonction du pourcentage molaire en eau à 80°C pour les liquides ioniques : [HMIM][Cl] (carrés verts), [EMIM][Cl] (ronds verts), [BMIM][Cl] (triangles verts), [BMIM][HSO<sub>4</sub>] (triangles oranges), [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (étoiles bleues).**

On constate un comportement similaire que celui présenté précédemment pour le liquide ionique [HMIM][Cl]. L'introduction d'eau entraîne l'augmentation de la conductivité ionique et molaire. Toutefois, on observe que l'augmentation est variable suivant le cation et l'anion du liquide ionique. En absence des valeurs de densité, il est difficile de comparer les différents liquides ioniques, mais quels que soient les ions, on constate une très forte amélioration des propriétés de transport.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'origine de l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la teneur en eau et plus largement de la nature du solvant. Dans un système binaire, il est prévu que les molécules du solvant séparent les ions et que la distance moyenne entre eux dépende de la fraction introduite <sup>[47]</sup>. Certains auteurs ont constaté que la densité et la viscosité diminuaient de façon plus importante avec l'eau qu'avec la température <sup>[48]</sup>. Cette diminution de la viscosité a été reliée à une diminution de la tension de surface qui est due à la localisation des molécules d'eau dans la structure du liquide ionique. Il a été proposé que les molécules d'eau établissent des liaisons hydrogène avec l'anion et le cation et entraînent une diminution des interactions électrostatiques entre les ions <sup>[49]</sup>. D'ailleurs, des investigations théoriques sur la force des interactions en présence d'eau indiquent qu'elle diminue en présence de molécules d'eau, telle que <sup>[50]</sup> :



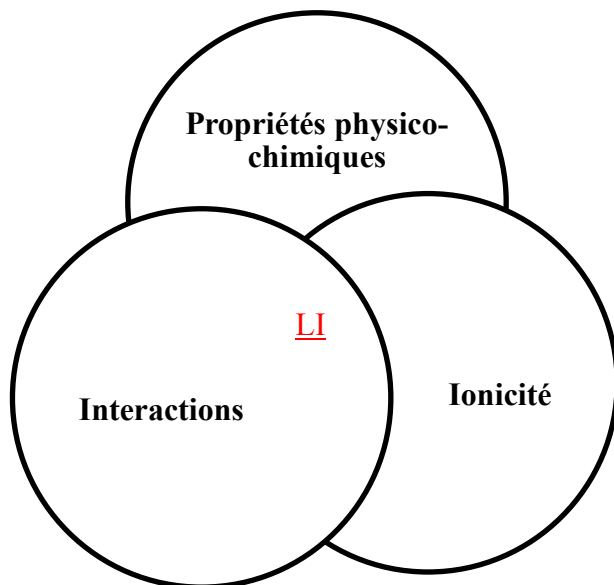
Sur la base de ces résultats, il semble que la diminution des interactions électrostatiques et non l'augmentation de l'ionité, permette une augmentation de la conductivité ionique.

## 1.4. Conclusion

La viscosité, la conductivité ionique et l'ionité seront contrôlées par la nature et la force des multiples interactions intermoléculaires, lesquelles dérivent de la structure et de la nature du cation et de l'anion du liquide ionique (cf. Figure 4.16).

Dans ce travail, il a été observé que l'augmentation de la chaîne alkyle entraînait une diminution de la conductivité ionique. Comme il a été discuté par Watanabe et al. <sup>[44]</sup>, ce comportement ne peut pas être expliqué en termes d'interactions coulombiennes. En effet, la distance moyenne entre le cation et l'anion augmente avec l'augmentation de la chaîne alkyle.

Par contre, il peut être envisagé que les interactions de type Van der Waals prennent le pas à partir d'une certaine longueur de chaîne et peuvent diminuer la fraction d'espèces ioniques de l'électrolyte.



**Figure 4.16 : Représentation schématique de l'interconnexion des propriétés physico-chimiques, des interactions et du caractère ionique d'un liquide ionique.**

Des études par simulation <sup>[37, 41, 51]</sup> ont montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne entraînait des hétérogénéités spatiales et des séparations de phases entre des domaines polaires (anion et la tête du cation) et non polaires (agrégations des chaînes alkyles). Ainsi, la conductivité ionique, la viscosité et l'ionicité idéale seront décrites par une subtile balance entre les interactions coulombiennes et les interactions de Van der Waals. Ceci implique qu'il existe une énergie de cohésion minimum correspondant à une concentration de charge optimum. Angell et al. <sup>[12]</sup> ont établi que la concentration de charge optimum était voisine de 4M.

De façon générale, il est établi que les LIs composés de plus grands anions ou avec une délocalisation de la charge montrent des valeurs de viscosité inférieures par affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation. Par ailleurs, il a été observé que la présence d'atomes de fluor permettait d'augmenter les propriétés de transport.

Dans ce travail, les valeurs de conductivité molaire ont pu être corrélées aux valeurs d'énergie d'activation établies à partir de la loi empirique de Vogel Tammann Fulcher.

Par ailleurs, les valeurs des énergies d'activation ont montré un bon accord avec les observations de la littérature en termes d'évolution de structure et de nature des ions des liquides ioniques.

En définitive, ce travail avait pour but de comprendre comment évoluaient les propriétés de transport pour leurs applications dans un contexte industriel. On a constaté que, quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle, les anions monoatomiques  $\text{Cl}^-$  ne sont pas ceux pouvant remplir au mieux les exigences d'un procédé hydrométallurgique. En effet, ils disposent d'une faible conductivité ionique, d'une forte viscosité et ce pour des températures supérieures à 70°C.

Pour une application industrielle, conductivité molaire et ionicité sont d'un faible intérêt et seule la conductivité globale est prise en compte. Pour les anions chlorures, la conductivité ionique décroît à 80°C suivant la longueur de la chaîne alkyle, telle que :

$$\text{EMIM} (\sigma_{80^\circ\text{C}} = 11,2 \text{ mS.cm}^{-1}) > \text{HMIM} (\sigma_{80^\circ\text{C}} = 4,3 \text{ mS.cm}^{-1}) > \text{BMIM} (\sigma_{80^\circ\text{C}} = 2,3)$$

En comparaison, la conductivité ionique d'une solution aqueuse de KCl concentrée à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> est de 12,88 mS.cm<sup>-1</sup> à 25°C tandis que, pour une concentration de 1 mol.L<sup>-1</sup>, elle est de 111,8 mS.cm<sup>-1</sup>. Ainsi, en milieu liquide ionique pur, les conductivités ioniques à 80°C sont trop faibles pour envisager leur utilisation à grande échelle.

Toutefois, l'introduction d'eau a permis de diminuer fortement la viscosité et d'augmenter la conductivité ionique des liquides ioniques. En effet, l'introduction de 20 %<sub>mol</sub> d'eau permet d'augmenter la conductivité ionique de 4,3 mS.cm<sup>-1</sup> à 37 mS.cm<sup>-1</sup>. Cette augmentation permettra de réduire la chute ohmique et d'augmenter le taux de lixiviation.

Ce travail a également permis de constater que, quel que soit le choix du liquide ionique, les propriétés de transport peuvent être améliorées par l'introduction d'eau. En somme, si le procédé nous conduisait à repenser le choix du liquide ionique, il serait possible d'utiliser n'importe quel système, à la condition i) qu'il ne se dégrade pas et ii) qu'il présente une quantité suffisante d'espèces chlorures. Evidemment, seront privilégiés les liquides ioniques composés d'anions chlorures. En définitive, la présence d'eau est indispensable pour satisfaire aux conditions économiques.

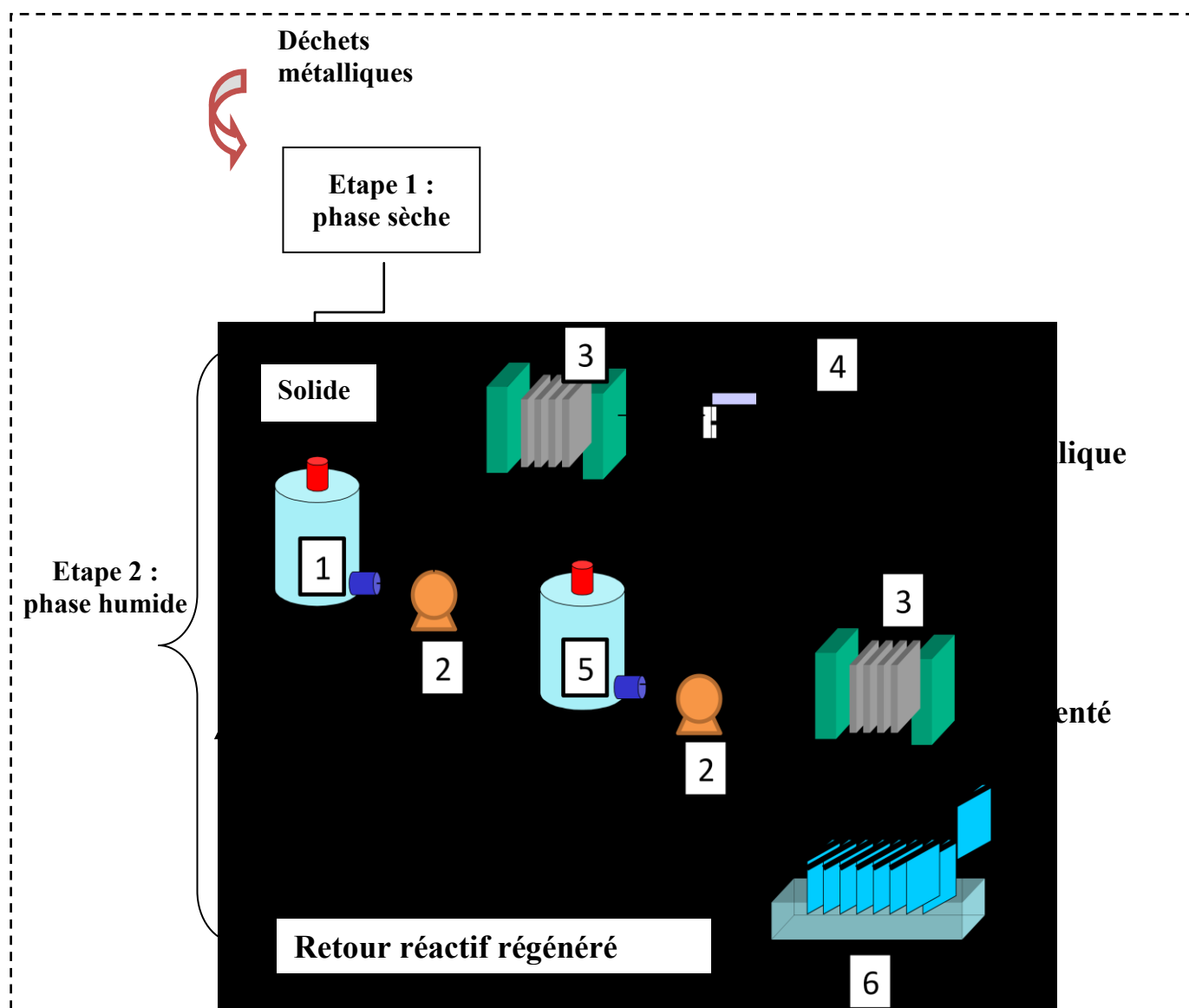
## **2. Considérations industrielles pour le traitement hydrométallurgique des DEEE en milieu liquide ionique**

À ce stade d'avancement, il est impératif de considérer le procédé de récupération hydrométallurgique dans son ensemble. Nous discuterons des différentes étapes qui mènent à la récupération de l'or, mais aussi des aspects techniques tels que le choix des matériaux de cuve et d'électrodes dans un milieu fortement oxydant. Par ailleurs, nous présenterons un test de lixiviation en conditions réelles sur des déchets de cartes électroniques. Nous nous intéresserons également aux améliorations susceptibles d'augmenter l'efficacité énergétique et économique du procédé. Enfin, une partie discussion traitera de la toxicité et de l'intérêt des liquides ioniques pour l'utilisation d'une chimie qualifiée de « verte ».

### **2.1. Schéma de traitement des DEEE**

La Figure 4.17 représente un schéma de principe pour la récupération de DEEE par un procédé hydrométallurgique. Celui-ci est constitué de deux grandes étapes : une première en phase sèche et une seconde en phase humide que nous allons décrire successivement.





N°	Poste
1	Réacteur attaque
2	Pompe
3	Filtre presse
4	Vis sans fin
5	Cémentation
6	Electrolyse

Figure 4.17 : Schéma de principe pour la valorisation de DEEE par un procédé hydrométallurgique.

### **2.1.1. Traitement de la phase sèche**

L'étape 1 consiste à broyer les éléments en fines particules afin d'avoir des tailles de particules solides avec la plus grande surface spécifique. De cette façon, on augmente la surface réactive en or et on diminue le temps de lixiviation. Par ailleurs, un broyage fin permettra d'éviter la corrosion par couplage galvanique qui peut avoir un effet dramatique sur les performances du procédé. La protection par couplage galvanique est créée lorsque deux métaux de nature différente sont mis en contact dans un électrolyte. On forme alors une pile électrochimique et le métal moins noble s'oxyde et passe en solution (Anode), tandis que l'autre métal est protégé (principe de la protection cathodique). Ainsi, la position relative des couples d'oxydo-réduction dans le milieu déterminera le métal lixivié. En conséquence, les métaux nobles seront protégés de la lixiviation et pourront seulement être lixiviés après que le contact entre les métaux soit rompu ou que le métal moins noble soit entièrement dissous. Cela aurait pour effets d'augmenter à la fois la consommation en réactifs et le temps de lixiviation. Au broyage, il est possible d'associer une étape pour concentrer le déchet en or en retirant les métaux ferreux par séparation magnétique. Cette étape peut permettre de retirer une grande partie des métaux contenus dans les déchets tels que le cobalt, le nickel ou le fer.

### **2.1.2. Traitement de la phase humide**

L'étape 2 consiste à séparer et à récupérer l'or des autres métaux et des éléments de la matrice initiale. Pour cela trois sous étapes majeures : la lixiviation, la cémentation électrochimique et l'électrolyse sont entrecoupées par des étapes de purifications/filtrations.

#### **a - La lixiviation**

La lixiviation est déterminante car elle doit permettre de mettre les métaux nobles et plus spécifiquement l'or en solution. Nous avons vu que le taux de lixiviation de l'or était directement relié aux propriétés de transport de matière. Ainsi nous évaluerons l'évolution des propriétés de transport au cours de l'étape de lixiviation. Parallèlement, nous nous intéresserons au matériau de cuve qui doit supporter un milieu chlorure fortement oxydant.

#### b - La purification et la filtration

L'étape de purification/filtration de la solution permettra de séparer la solution des déchets résiduels. Une filtration provoquera une perte de matière due à la présence de liquide sur les déchets résiduels. Cette perte de matière sera proportionnelle à la quantité de déchets et conditionnée par la viscosité du milieu. Un milieu très visqueux causera une perte plus importante qu'un milieu peu visqueux. Une nouvelle fois, la fraction d'eau sera déterminante pour diminuer la viscosité du milieu. Parallèlement, pour palier cette perte de matière, nous proposerons un schéma de récupération constitué d'étapes de rinçage.

#### c - La cémentation

L'étape consiste à réaliser une cémentation électrochimique des ions aureux sur du cuivre métallique introduit en solution. Lorsque le processus de cémentation sera terminé, l'or métallique sera filtré pour être séparé de la solution électrolytique et laissera place à une nouvelle étape de filtration.

#### d - L'électrolyse

La dernière étape consiste à réaliser une électrolyse pour régénérer l'oxydant et purifier la solution des métaux en solution. Ceci implique que la réaction d'oxydation de  $Red_1$  en  $Ox_1$  ait lieu avant la dégradation des espèces chlorures. Nous nous intéresserons aux matériaux d'électrodes capables de repousser la borne anodique du liquide ionique pour permettre la régénération. Par ailleurs, l'électrodéposition de métaux en milieu liquide ionique hydraté nécessite de considérer et de quantifier l'évolution de la borne cathodique du liquide ionique. Celle-ci doit être suffisamment importante pour permettre le dépôt de l'ensemble des métaux restants sans entraîner la dégradation du liquide ionique.

### 2.1.3. La lixiviation

#### a - Matériaux de cuve

L'étape de lixiviation a été largement discutée au cours de ce manuscrit. D'un point de vue pratique, l'étape de lixiviation doit être réalisable dans un matériau de cuve compatible avec la solution et un investissement industriel. Cela implique que la solution ne soit pas corrosive vis-à-vis de la cuve. De façon générale, les liquides ioniques ne dégradent pas les principaux métaux et les matériaux polymères usuellement rencontrés dans l'industrie <sup>[52]</sup>. Ainsi, la majorité des systèmes d'électrodéposition ou de polissage électrochimique sont construits à partir de polyéthylène, polypropylène, nylon et PVC. Tous ont été trouvés stables dans la plupart des liquides ioniques <sup>[52]</sup>. Par ailleurs, une cuve de 1300 litres en polypropylène a montré une excellente stabilité pour le revêtement de pièces métalliques dans un liquide ionique composé de chlorure de choline et d'éthylène glycol.

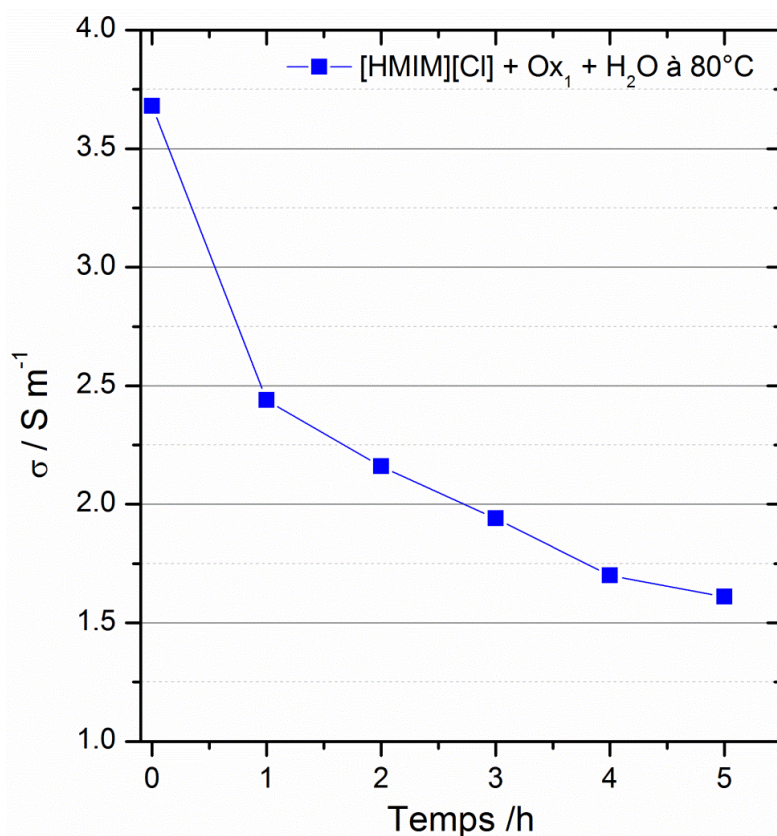
Dans ce travail, la présence des chlorures et d'un oxydant puissant ne permet pas de considérer les métaux ou les alliages métalliques même passivé comme matériaux de cuve. Ainsi, nous nous sommes tournés vers les polymères qui présentent l'avantage d'être peu coûteux et chimiquement résistants vis-à-vis des liquides ioniques. Les tests préliminaires effectués sur le polypropylène et le polyéthylène haute densité montrent que les polymères ont une excellente stabilité chimique. Après l'immersion pendant 1 semaine dans la solution lixiviante à 80°C, les masses des polymères sont restées inchangées et aucune altération visuelle n'a été observée (à  $\pm 0,1\text{mg}$ ). Comme souligné par Silvester et al. <sup>[52]</sup> les polymères semblent être d'excellents candidats pour une utilisation comme matériaux de cuve dans les procédés industriels.

#### b - Sources d'optimisation pour la cinétique de lixiviation

D'un point de vue économique, l'étape de lixiviation doit permettre une mise en solution rapide de l'or. Il a été montré que la cinétique de lixiviation est contrôlée par le transport de matière. Or le transport de matière est fortement affecté par la teneur en eau dans la solution. Jusqu'alors, la mesure du taux de lixiviation constituait une moyenne sur 5 heures d'un fil d'or immergé dans une solution à 80°C. A cette température, il est prévu qu'une partie de l'eau introduite s'évapore dans l'atmosphère.

La perte d'eau devrait engendrer une diminution des propriétés de transport qui peut être quantifiée par des mesures de conductivité ionique. Ainsi, la Figure 4.18 représente la conductivité ionique de la solution lixiviante en fonction du temps. De cette façon, il est possible de quantifier la perte occasionnée par la l'évaporation de l'eau au cours de l'étape de lixiviation.

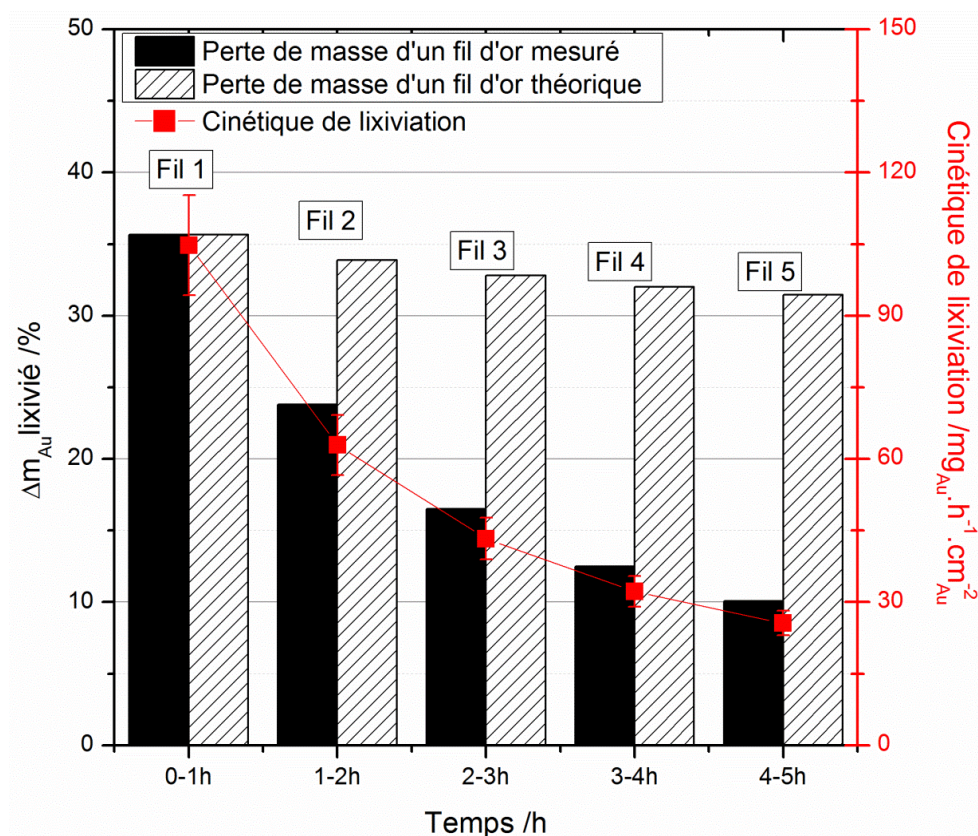
On constate qu'après 5h à 80°C la conductivité ionique a chuté de près de 60% dont environ 35% au cours de la première heure. D'après les valeurs de conductivité ionique mesurées précédemment (cf. Figure 4.14), cela représente une perte d'environ 50% de l'eau initialement introduite. En conséquence, les propriétés de transport diminuent et occasionnent une diminution de la cinétique de lixiviation.



**Figure 4.18 : Evolution de la conductivité ionique en fonction du temps pour une solution de  $[HMIM][Cl]$  avec  $Ox_1$  à  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $H_2O$  à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $80^\circ C$  et sous agitation.**

La Figure 4.19 montre que la cinétique de lixiviation de l'or chute d'environ 75 % entre la première et la cinquième heure de fonctionnement, dont 40 % au cours de la première heure (cf. courbe rouge). Une partie de la diminution de la cinétique de lixiviation est attribuable à la consommation en oxydant.

La Figure 4.19 représente la perte de masse mesurée (histogramme noir) et la perte de masse théorique (histogramme hachuré). La perte de masse théorique est calculée d'une part à partir de la concentration restante en  $Ox_1$  et, d'autre part, en faisant l'hypothèse que la cinétique de lixiviation reste constante et identique à celle mesurée lors de la première heure. En définitif, la Figure 4.19 montre que la diminution de la cinétique de lixiviation est très majoritairement liée à la diminution des propriétés de transport dans la solution.

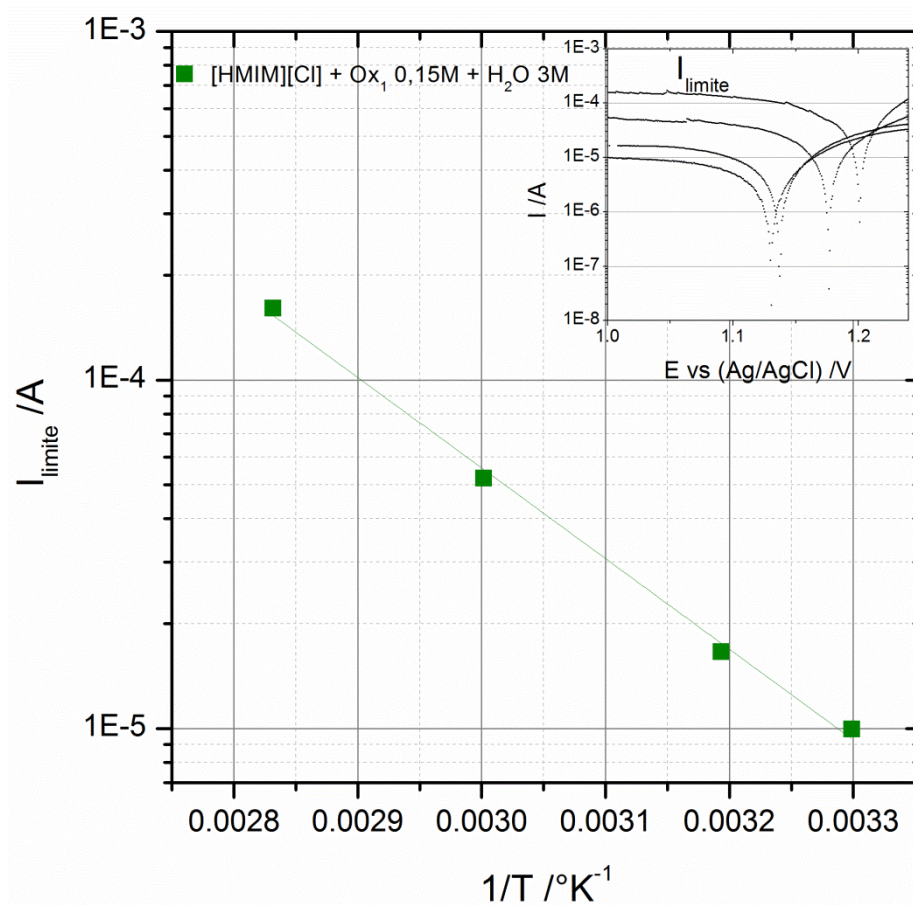


**Figure 4.19 : Perte de masse de 5 fils d'or de surface identique successivement immergés pendant 1 heure dans [HMIM][Cl] avec  $Ox_1X_L$  à  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $H_2O$  à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $80^\circ\text{C}$  et sous agitation continue. Les histogrammes représentent la perte de masse (%) pour chaque fil d'or mesurée (histogramme en noir), calculée (histogramme hachuré) et la courbe rouge représente la cinétique de lixiviation par heure.**

En conséquence, il peut être envisagé, pour palier cette perte d'eau, d'asservir un système de remplissage en eau en fonction de la valeur de conductivité ionique du bain. De cette façon, la cinétique de lixiviation ne sera pas dépendante de l'évolution de la teneur en eau, mais seulement de la diminution en  $Ox_1$ .



Parallèlement à l'effet de l'eau, la température est un autre paramètre ajustable qui influera la cinétique de lixiviation. Pour évaluer l'effet de la température sur les propriétés de transport, nous avons mesuré le courant limite de diffusion de l'espèce  $Ox_1X_L$  à 80, 60, 40 et 30°C (cf. Figure 4.20 encadré). De façon à ce que la surface reste constante, les mesures ont été réalisées sur une électrode de graphite (inattaquable) plutôt que sur une électrode d'or. Ainsi, la Figure 4.20 représente l'évolution logarithmique du courant limite de  $Ox_1$  en fonction de l'inverse de la température dans  $[HMIM][Cl]$  avec  $Ox_1$  à  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $H_2O$  à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure 4.20 : Evolution du courant limite suivant la température (80, 60, 40 et 30°C) à partir des valeurs obtenues sur une électrode de graphite immergée dans  $[HMIM][Cl]$  avec  $Ox_1X_L$  à  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $H_2O$  à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  ; l'encadré représente les courbes de polarisation linéaire à 80, 60, 40 et 30°C avec  $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$ .**

On constate que la représentation logarithmique permet d'obtenir une droite en fonction de l'inverse de la température.

Ceci décrit une variation de type Arrhénius à laquelle correspond une énergie d'activation, qui a été trouvée voisine de  $49,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Cette énergie d'activation doit évoluer suivant la fraction d'eau initiale dans le milieu.

Par manque de temps, il n'a pas été possible de corréler le courant limite et les pertes d'eau pour chaque température, mais il doit exister une température de fonctionnement optimum «  $T_W$  » en fonction :

- du coût énergétique à fournir à la solution,
- de la cinétique de lixiviation
- et des pertes d'eau associées aux échanges avec l'atmosphère.

#### **2.1.4. La cémentation**

Dans cette étape, l'objectif est de récupérer l'or sous une forme pure. Dans ce travail, les tests de cémentation n'ont pas pu être réalisés. Toutefois, la connaissance des potentiels de corrosion en milieu liquide ionique à base de chlorures permet de proposer l'utilisation de cuivre pour la cémentation des ions aureux (cf. conclusion chapitre 3). En effet, le fer et le cuivre ne pourront pas se déposer dans cette gamme de potentiels et ne constitueront donc pas des impuretés. En ce qui concerne le cobalt et le nickel, ils peuvent être préalablement retirés du déchet (étape sèche). Dans le cas où la présence d'une quantité de cobalt et de nickel résiduel resterait en solution, celle-ci ne se déposerait que lorsque la concentration des espèces devait excéder  $33 \text{ \%mol}$ . En effet, nous avons vu précédemment qu'au dessous de cette concentration, la nature des complexes métalliques de cobalt et nickel leur confère une plus grande stabilité qui empêche leur dépôt. À notre connaissance, seul l'argent et potentiellement l'étain sont susceptibles de se déposer dans cette gamme de potentiels. Néanmoins, en absence de résultats expérimentaux, il est impossible de conclure.



### 2.1.5. L'électrolyse

Cette étape est déterminante car elle permet de purifier le bain. L'étape d'électrolyse doit assurer :

- L'électrodéposition des métaux avant la dégradation du liquide ionique (cathode).
- La régénération de  $Ox_1$  avant la dégradation du LI et l'oxydation de l'eau en oxygène.
- La durabilité du matériau d'anode compte tenu des conditions agressives de la solution.

#### a - Choix du matériau d'anode

En ce qui concerne la régénération de  $Ox_1$ , il a été déterminé lors du Chapitre 2 que le potentiel de réduction de l'oxydant était supérieur à la limite anodique de liquide ionique chloré. Ainsi, la régénération électrochimique du composé entraînera la dégradation des anions du liquide ionique. Par ailleurs, l'eau présente sera oxydée avant que l'oxydant puisse être régénéré. La consommation de l'eau causera une diminution des propriétés de transport de la solution et une diminution du rendement faradique. En définitif, la surface de l'électrode anodique sera le siège de trois réactions : la régénération de  $Ox_1$ , l'oxydation de l'eau et l'oxydation des anions  $Cl^-$ .

Toutefois, cette problématique peut être surmontée par l'utilisation d'électrodes spécifiques et compatibles avec une approche industrielle. Les électrodes DSA® (Dimensionnally Stable Anode) sont notamment utilisées pour repousser le dégagement d'oxygène. Ces électrodes ont été conçues pour être résistantes dans des milieux aqueux particulièrement agressifs (milieu acide et chloré). Le terme DSA® est une marque déposée qui est souvent utilisée de façon générique et qui ne définit pas la nature de l'électrode. Ces anodes composites se constituent :

- D'un métal valve : (Ti, Zr, Ta, Nb,...) qui les rend totalement inertes lorsqu'elles sont utilisées comme matériau d'anode,
- d'une fine couche d'oxyde protecteur (quelques micromètres d'épaisseur) :  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $NbO_2$  ou  $TaO_2$  et
- d'un oxyde de métal noble qui dope la pellicule d'oxyde protecteur (environ 30% en moles), le plus souvent un platinoïde ayant un rôle catalytique pour une réaction électrochimique ( $RuO_2$ ,  $PtO_x$ ,  $IrO_2$ ).

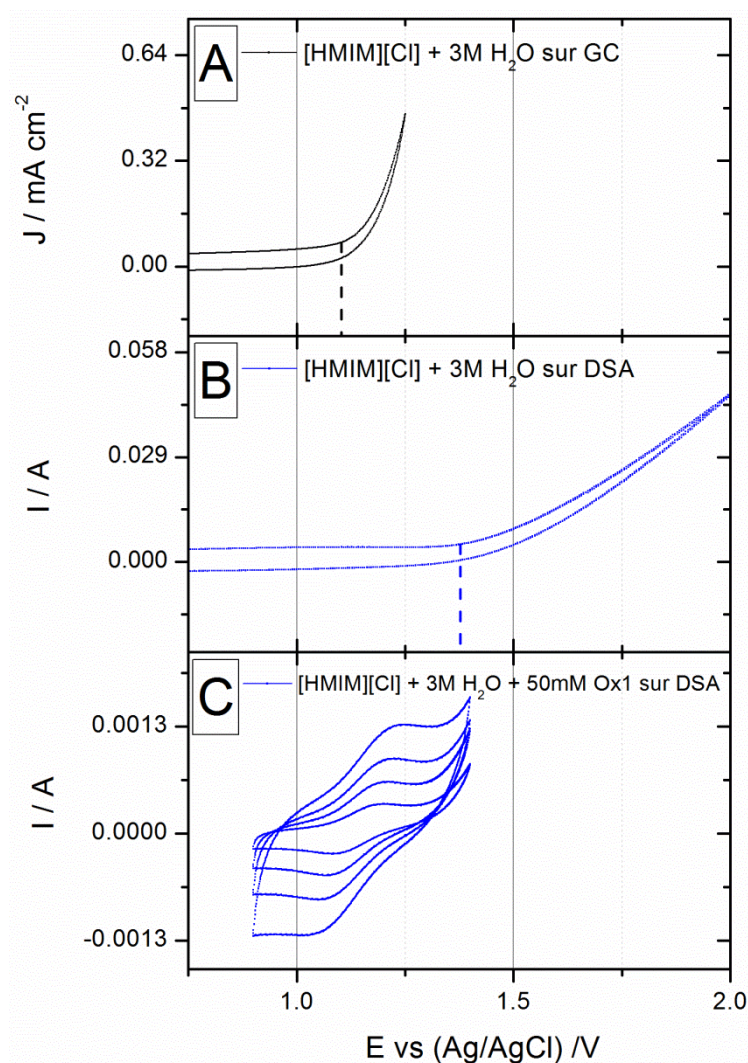
Comme en témoigne la Figure 4.21, ces électrodes sont en pratique constituées d'un substrat métallique le plus souvent de titane recouvert d'un dépôt protecteur à base de  $\text{TiO}_2$  dopé par un catalyseur à base d'oxyde de métal précieux  $\text{RuO}_2$  ou  $\text{IrO}_2$ . Par ailleurs, leurs emplois sont généralisés dans un grand nombre de procédés industriels.

<i>Type de procédé</i>	<i>Produits et opérations</i>	<i>Type de DSA®</i>
Électrolyse de l'eau de mer ou de saumures.	Chloration, hypochlorite, protection cathodique, dessalement de l'eau de mer.	Ti/TiO <sub>2</sub> —RuO <sub>2</sub>
Production de chlorates par électrolyse de saumures (chlorures) sans séparateur.	Chlorates.	Ti/Pt—Ir Ti/TiO <sub>2</sub> —RuO <sub>2</sub>
Procédés chlore—soude à cathode de mercure, à diaphragme et à membrane.	Chlore, hydroxyde de sodium.	Ti/TiO <sub>2</sub> —RuO <sub>2</sub>
Hydrométallurgie (Extraction et raffinage)	e.g. Zn, Cu, Ag, Au, Pb, Ni, Co.	Ti/TiO <sub>2</sub> —IrO <sub>2</sub>
Électrosynthèse organique.	Réductions d'acides, d'aldéhydes, de cétones en alcools correspondants, hydrodimérisation de l'acrylonitrile en milieux sulfate ou/et phosphate, etc.	Ti/Pt—Ir Ti/TiO <sub>2</sub> —IrO <sub>2</sub>

**Figure 4.21 : Les principaux procédés électrochimiques industriels utilisant des anodes de type DSA®<sup>[53]</sup>.**

Les anodes DSA® avec des oxydes de ruthénium ont connu un succès commercial. En effet, le ruthénium est moins onéreux que ces homologues à base de platinoïdes, les performances électrocatalytiques dans la région du dégagement de l'oxygène sont bonnes et, sous les conditions d'exploitation industrielle (2 à 4 kA.m<sup>-2</sup>), les durées de vie de ces anodes excèdent cinq ans<sup>[53]</sup>.

Toutes les électrodes de type DSA® peuvent être considérées. Dans ce travail, nous avons utilisé une électrode DSA® (mélange Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et IrO<sub>2</sub> sur une grille de titane) pour repousser la borne anodique du liquide ionique. La Figure 4.22 correspond aux voltampérométries cycliques dans le liquide ionique [HMIM][Cl] avec 3 mol.L<sup>-1</sup> d'eau sur une électrode de graphite (A) et avec une électrode DSA® (B).

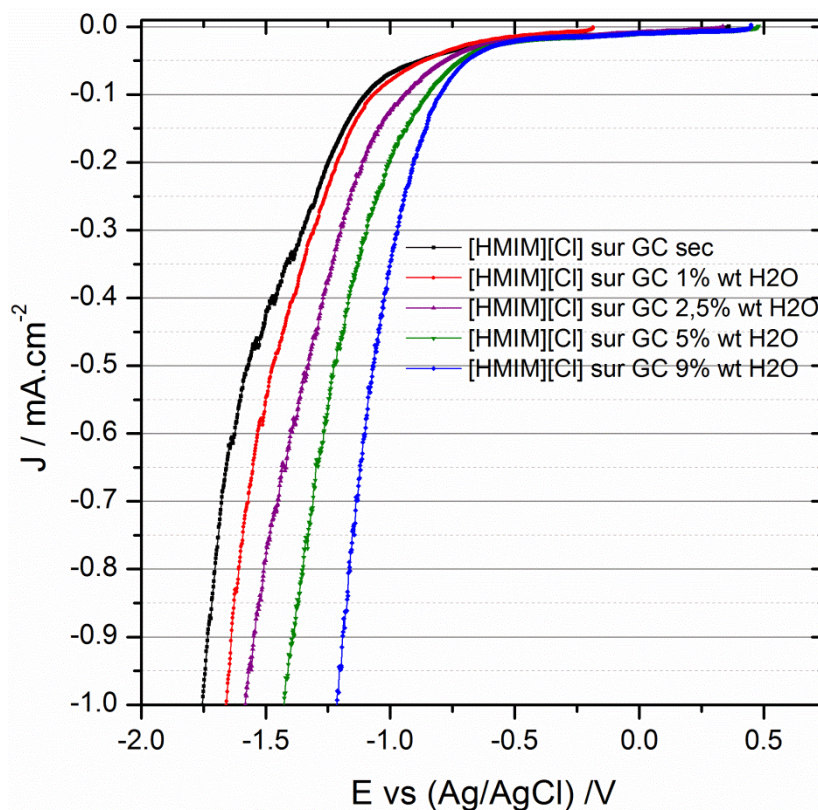


**Figure 4.22 : Courbes de voltampérométrie cyclique à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $80^\circ\text{C}$  sous air dans  $[\text{HMIM}][\text{Cl}]$  avec  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  sur A : une électrode de carbone vitreux (GC), B : une électrode DSA® et C : une électrode DSA® avec  $50 \text{ mM}$  de  $\text{Ox}_1$  avec  $v_b = 2, 5, 10, 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .**

On constate que le remplacement de l'électrode de graphite par l'électrode DSA® permet de repousser la borne anodique d'environ  $400 \text{ mV}$ . Ainsi, l'électrode DSA® permet d'observer les pics d'oxydation et de réduction du couple  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  avant que la dégradation du liquide ionique ne se produise (cf. Figure 4.22C). En conséquence, l'utilisation d'une anode DSA® permettra d'effectuer la régénération d' $\text{Ox}_1$  lors de l'étape d'électrolyse. Par ailleurs, le substrat (grille de titane) ne s'oxyde pas en milieu liquide ionique chloruré. En effet, il se passive et ne se dissout pas comme nous avons pu le vérifier expérimentalement.

b - Choix de l'électrode cathodique

Parallèlement à la réaction d'oxydation à l'anode, une réaction de réduction s'effectuera à la cathode. Elle correspond à la réduction des métaux résiduels. Toutefois, la présence d'eau peut être rédhibitoire si elle réduit de façon trop importante la fenêtre cathodique. La Figure 4.23 représente l'évolution de la borne cathodique d'une électrode de graphite immergée dans le liquide ionique [HMIM][Cl] à 80°C en fonction de la teneur en eau.



**Figure 4.23 : Polarisation linéaire à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  sur une électrode de graphite immergée dans le liquide ionique [HMIM][Cl] à 80°C sec (courbe noire) et pour différents teneurs en eau :**

**1 %<sub>wt</sub>, 2,5 %<sub>wt</sub>, 5 %<sub>wt</sub> et 9 %<sub>wt</sub>.**

Les courbes de polarisations linéaires réalisées à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  montrent une forte diminution de la borne cathodique avec l'augmentation de la teneur en eau. Si on considère un courant de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , le potentiel est réduit de 61 mV pour 1 %<sub>wt</sub> d'eau introduit dans le liquide ionique. Dans ce travail, quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle du cation ou la fraction massique en eau introduite, la borne cathodique sera au minimum de -0,6 V vs. Ag/AgCl. Or, les potentiels auxquels se déposent les différents métaux étudiés dans ce travail sont supérieurs (cf. conclusion chapitre 3).

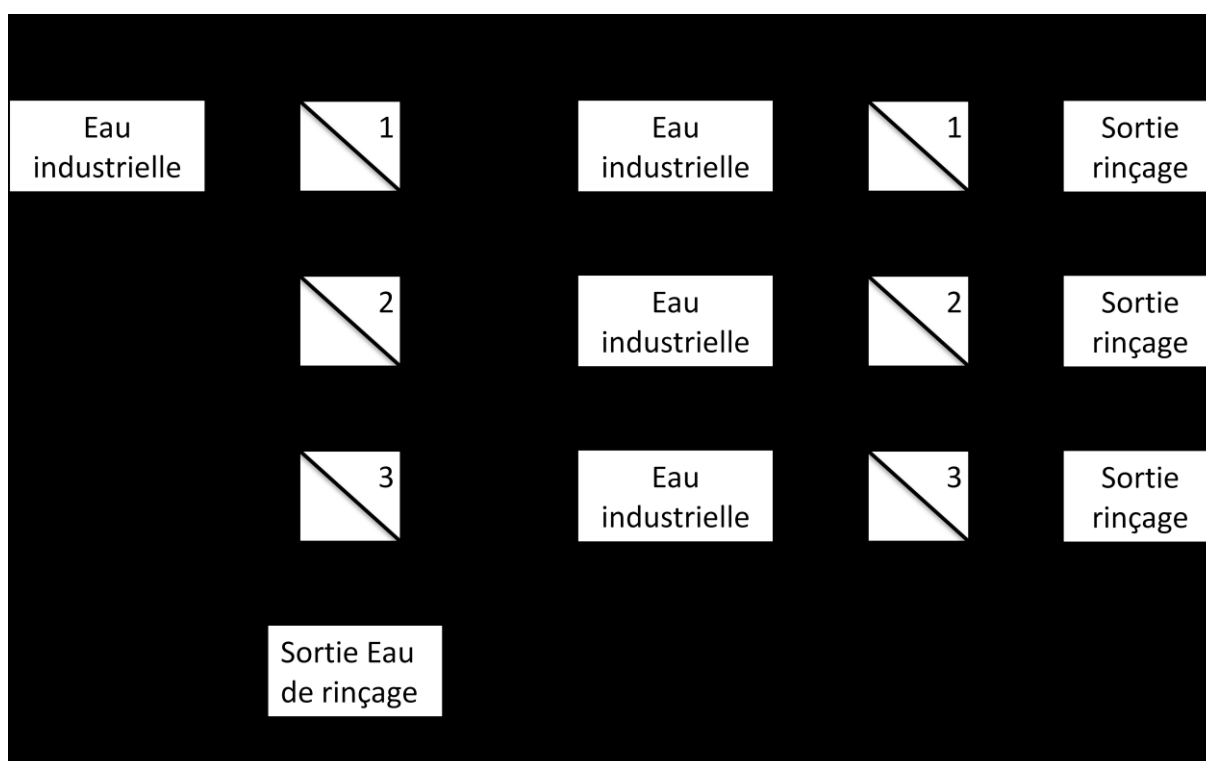
En conséquence, la réduction des métaux sur une électrode de carbone vitreux pourra être réalisée sans provoquer la dégradation du liquide ionique.

### 2.1.6. Rinçages des résidus solides

Les étapes de rinçage sont indispensables pour retirer le liquide résiduel sur les résidus solides après les étapes de :

- 1- Lixiviation : rinçage des résidus non métalliques.
- 2- Cémentation : rinçage de l'or.
- 3- Electrolyse : rinçage des métaux non nobles.

La Figure 4.24 schématise le principe en série ou en parallèle pour les étapes de rinçage (1, 2 et 3). Dans un système en série, l'eau industrielle rince les déchets après l'étape de lixiviation puis la même solution est utilisée pour le rinçage des autres résidus. Dans un système en parallèle, une eau industrielle différente est utilisée pour chacune des étapes.



**Figure 4.24 : Schéma de principe en série ou en parallèle pour les étapes de rinçage (1, 2 et 3) des produits solides dans le procédé de récupération hydrométallurgique des DEEE.**

Dans les deux cas, il est prévu que les solutions de rinçage soient par la suite réinjectées dans une des étapes du procédé. Le choix définitif sera réalisé lorsque la concentration des métaux aura été définie. Par exemple, il est envisageable de réinjecter l'eau dans le réacteur lixiviant. De cette façon, l'eau de rinçage aurait l'avantage i) d'éliminer la perte de liquide ionique et ii) de compenser la perte d'eau occasionnée lors du procédé.

## 2.1. Lixiviation de déchets de cartes électroniques

Au terme de ce travail, nous avons souhaité effectuer un test de lixiviation sur des déchets de cartes mères de téléphones mobiles. Comme l'indique la Photo 4.1A, les déchets ont été préalablement broyés. On constate que le broyat ne se présente pas sous la forme de fines particules micrométriques, mais de copeaux de très grandes tailles compris entre 1 et 2 cm.



**Photo 4.1 : broyats de cartes mères de téléphone mobile (A) immergés dans [HMIM][Cl] / Ox<sub>1</sub> / H<sub>2</sub>O à l'air et à 80°C avec une agitation de 300rpm (B).**

A l'issue du broyage, la lixiviation a été réalisée dans une cellule de 250mL thermostatée à 80°C et agitée par une hélice à une vitesse de 300 tours par minute. La Photo 4.1B montre la cellule ouverte et avec le liquide ionique en contact avec l'atmosphère. Par ailleurs, on constate que la vitesse de rotation de l'hélice est suffisante pour que les copeaux, bien que volumineux, soient en suspension dans le bain.



Après lixiviation, la mesure de la fraction massique des métaux contenus dans le déchet a été réalisée par ICP-AES (cf. Annexes p245 section 6). Le Tableau 4.5 rassemble les résultats d'ICP d'une solution de référence établie pour une masse de déchet de 12,25 g (lixiviation pendant plusieurs jours dans l'eau régale) et d'une solution lixivante de liquide ionique pour une masse de déchet de 55,76 g (1/5 de la masse de la solution). On notera que, par manque de temps, la lixiviation a été réalisée une seule fois pour chaque solution. En dépit du manque de répétition des mesures pour assurer une bonne précision des valeurs, il est possible de définir la proportion et la nature des métaux contenus dans le déchet. Tout d'abord, les résultats massiques ont montré que, dans l'eau régale, 30 %<sub>wt</sub> du déchet était lixivié sous forme métallique et que 70 %<sub>wt</sub> constituait le résidu solide. Par ailleurs, les mesures ICP indiquent que la matrice est majoritairement constituée de cuivre et d'étain et que les métaux précieux sont à l'état de traces (entre 100 et 200ppm).

**Tableau 4.5 : Résultats obtenus par ICP pour la teneur de différents métaux contenus dans un déchet de cartes électroniques de téléphones portables.**

	Lixiviation de référence <sup>(1)</sup>	Lixiviation liquide ionique <sup>(2)</sup>
<b>Matériaux</b>	Fraction métallique dans le déchet / (% ou ppm)	
<b>Cu</b>	13,9 %	1,44 %
<b>Sn</b>	15,3 %	22 %
<b>Ni</b>	1665 ppm	219 ppm
<b>Ag</b>	136 ppm	130 ppm
<b>Au</b>	195 ppm	70 ppm <
<b>Al</b>	1470 ppm	-
<b>Sb</b>	620 ppm	-

<sup>(1)</sup> La lixiviation de référence a été réalisée dans l'eau régale sur une masse de 12,25 g de déchets dont 30%<sub>wt</sub> dissous en solution. <sup>(2)</sup> La lixiviation en milieu liquide ionique a été réalisée dans [HMIM][Cl] / Ox<sub>1</sub> / H<sub>2</sub>O à 80°C sur une masse de 55,76 g de déchets dont 23,6 %<sub>wt</sub> dissous en solution.

Pour la lixiviation en milieu liquide ionique, 23,6 %<sub>wt</sub> du déchet est sous forme liquide et 76,4 %<sub>wt</sub> à l'état solide.

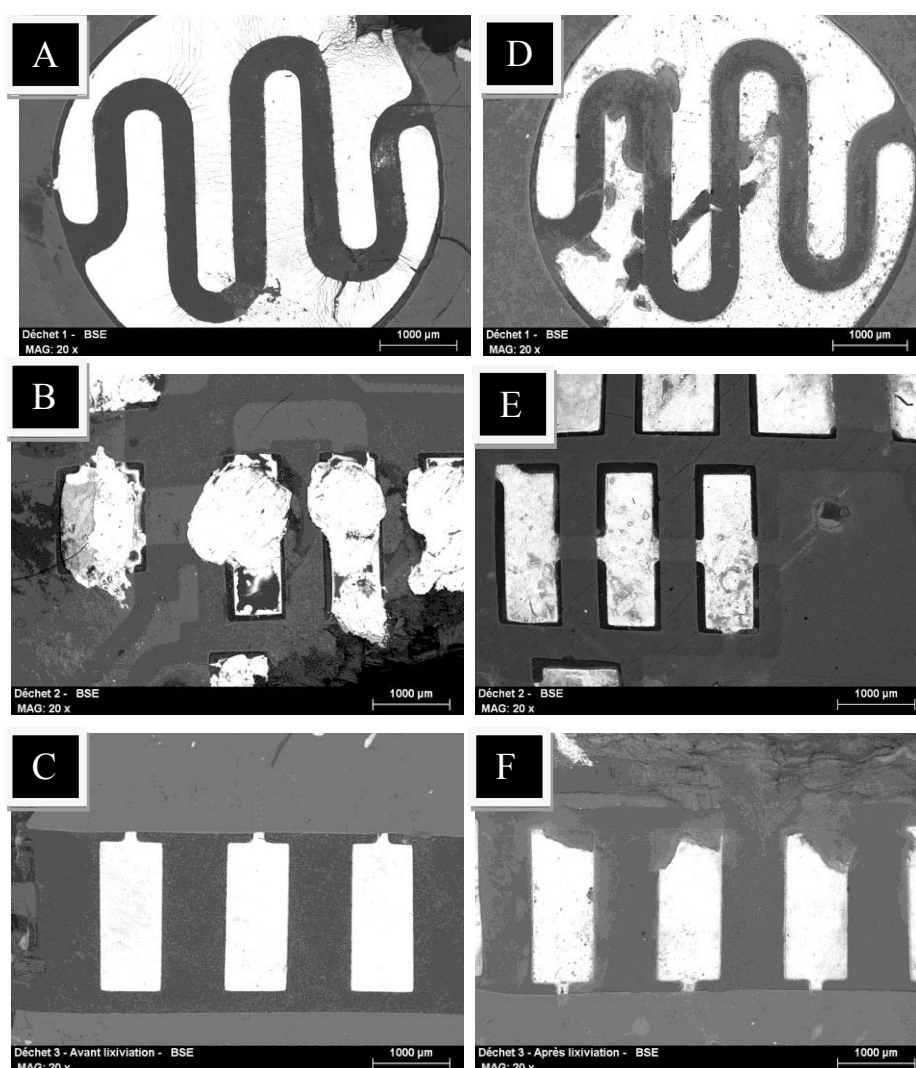
Ainsi, une fraction des métaux contenus dans le déchet n'a pas été lixivié. Parallèlement, on constate que la fraction de cuivre en solution est près de 10 fois inférieure et l'étain 1,5 fois supérieure à celle obtenue dans la solution de référence. Plusieurs mesures par ICP ont confirmé que la fraction d'étain était supérieure à celle de la solution de référence. Le fait d'avoir la mesure d'un seul échantillon peut expliquer la différence observée. En effet, pour être quantitativement représentatif de la composition des déchets, il est impératif de pondérer les valeurs de plusieurs échantillons. Enfin, pour les métaux précieux, on constate que la teneur en argent est proche de celle obtenue en milieu eau régale, mais que la quantité d'or lixivié en milieu liquide ionique est 2,8 fois plus faible que celle théoriquement récupérable dans le déchet. Cette différence peut être attribuée à la granulométrie du broyat. Dans cette expérience, les broyats sont volumineux et entraînent d'une part une diminution de la surface réactive, d'autre part des couplages galvaniques avec des métaux moins nobles comme le cuivre, l'argent ou le nickel qui protègent l'or de la lixiviation. Ceci met l'accent sur la nécessité d'optimiser la phase sèche pour réduire ces phénomènes. Toutefois, d'autres phénomènes peuvent également altérer le taux de lixiviation des métaux précieux. À la seule lecture de ces résultats, il est impossible de quantifier l'impact de la taille du broyat sur le taux de récupération. De plus, compte-tenu des incertitudes de mesure, il est recommandé d'avoir une approche qualitative plutôt que quantitative.

Dans l'objectif de qualifier la lixiviation en milieux liquides ioniques, nous avons souhaité comparer chimiquement et structurellement la surface des déchets avant et après lixiviation. Ainsi, la Figure 4.25 représente des images MEB obtenues en électrons rétrodiffusés des déchets (cf. Annexes p246 section 7) avant (A, B et C) et après la lixiviation (D, E et F). Les zones claires représentent les éléments lourds (métaux) et les zones sombres les éléments légers (parties non métalliques). Parallèlement, une analyse par fluorescence X a été effectuée sur les zones claires afin de déterminer la nature des éléments présents.

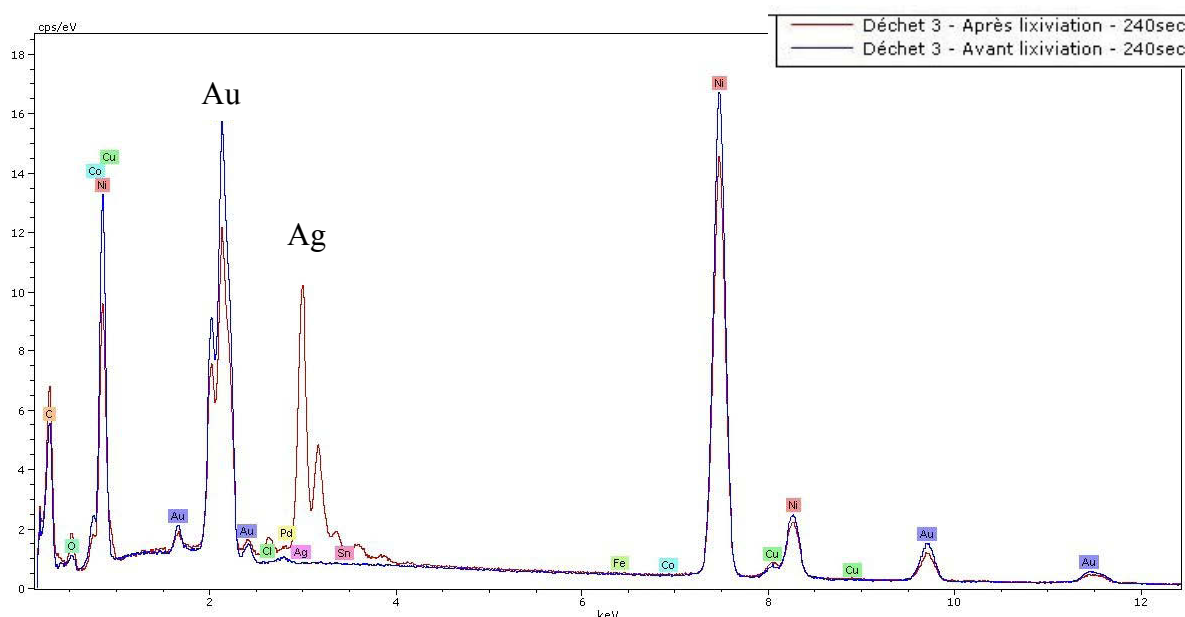
Tout d'abord, les images MEB montrent, qu'après la lixiviation, la structure a été endommagée, mais d'importantes zones claires subsistent ce qui indique la présence de métaux à la surface. L'analyse par fluorescence X effectuée sur les déchets C et F donne une information qualitative des éléments présents dans la zone claire et sur un volume d'approximativement 1 $\mu$ m. La Figure 4.26 représente l'analyse du spectre de fluorescence X avant (trait bleu) et après (trait rouge) la lixiviation des déchets.



Avant la lixiviation, on note la présence d'or, de nickel et de cuivre mais pas d'argent dans la zone étudiée. Après la lixiviation, on observe que les pics de l'or, du nickel et du cuivre ont diminué mais que les pics de l'argent sont apparus, bien que cette zone en était initialement dépourvue. On peut supposer que des phénomènes de cémentation se produisent entre les ions métalliques d'argent et les métaux dont les potentiels des couples d'oxydo-réduction sont plus faibles. Au vu des résultats obtenus dans ce travail, ce phénomène peut avoir lieu pour l'argent avec le fer et le cuivre et probablement l'étain. Pour l'or, le nombre de métaux est plus important : le fer, le cuivre, l'argent, le cobalt, le nickel et probablement l'étain peuvent conduire à la cémentation électrochimique de l'or.



**Figure 4.25 : Images MEB de déchets électroniques en électrons rétrodiffusés avant : A, B et C et après : D, E et F une lixiviation de 5h à l'air et à 80°C dans [HMIM][Cl] / Ox<sub>1</sub> / H<sub>2</sub>O.**



**Figure 4.26 : Spectre de fluorescence X avant (Figure 4.25 déchet C) et après lixiviation (Figure 4.25 déchet F) dans la solution liquide ionique.**

En conclusion, la lixiviation de déchets est complexe et met en jeu plusieurs phénomènes qui ralentissent ou perturbent la lixiviation. Dans notre cas, nous pensons que le taux de lixiviation peut être sensiblement amélioré par une étude de l'influence de la taille du broyat sur la récupération en métaux précieux. D'ailleurs, pour la récupération des minerais en milieu liquide ionique, Whitehead et al. <sup>[54]</sup> ont mesuré des taux d'extraction d'or et d'argent inférieurs à 10% pour une taille de broyat supérieure à 500 $\mu$ m et de 100% pour une taille inférieure à 45 $\mu$ m. Bien que la matrice et la solution soient différentes, cela met en avant l'importance de la taille du broyat sur le taux de lixiviation.

Enfin, bien que de nombreux paramètres puissent être ajustés, nous avons clairement démontré que la lixiviation des déchets était réalisable dans un électrolyte liquide ionique travaillant à l'air libre.

## 2.2. Toxicité des liquides ioniques pour des applications industrielles

Les liquides ioniques sont des sels organiques qui présentent de bas points de fusion et qui ont été considérés comme d'excellents candidats pour remplacer les COV et certaines solutions aqueuses extrêmement nocives et dangereuses pour l'homme et l'environnement.

Leur faible pression de vapeur saturante leur confère des propriétés d'inflammabilité et de non volatilité qui leur valent le titre honorifique de solvants « verts ». En dépit de cette propriété, leur qualité de solvant « vert » est contestée et contestable. En effet, dans un procédé industriel, un solvant respectueux de l'environnement doit prendre en compte le cycle de vie du solvant. Comme souligné par Silvester et al. <sup>[52]</sup> le risque environnemental dépend de quatre critères principaux :

- les émissions et rejets vis-à-vis de la synthèse,
- le risque potentiel d'une application vis-à-vis de l'environnement (toxicité),
- les possibilités de régénération, recyclage et réutilisation d'un liquide ionique,
- les options pour le retraitement des déchets.

Au vu de ces critères, on comprend aisément que le terme de solvant « vert » sera intimement fonction de la nature du liquide ionique et du procédé considéré. Tout d'abord, si on s'intéresse à la toxicité des liquides ioniques, on constate que le choix de l'anion et du cation influera sur le niveau de toxicité. Un lien direct a été observé entre la toxicité et la longueur de la chaîne alkyle sur des cations imidazolium, pyridinium et ammonium <sup>[55-57]</sup>. Outre ce lien, les modèles prédisent que la toxicité augmente légèrement avec le nombre d'atomes d'azote dans un cation aromatique <sup>[58]</sup>. La tendance, établie par Couling et al. <sup>[58]</sup>, est que suivant le cation, la toxicité augmente telle que :

ammonium < pyridinium < imidazolium < triazolium < tetrazolium

Parallèlement, le rôle de l'anion semble être secondaire, bien que la présence d'atomes chargés positivement sur l'anion semble augmenter la toxicité <sup>[55, 57]</sup>. Les tests de toxicité effectués sur des organismes aquatiques (*Daphnia magna*) indiquent que la dose létale LC<sub>50</sub> des liquides ioniques de type imidazolium et pyridinium est inférieure donc plus toxique que des solvants traditionnels de l'industrie tels que : l'acétone ou l'acétonitrile.

Au vu de la toxicité intrinsèque de ces électrolytes, il convient de considérer leur régénération et leur réutilisation.

Les régénérer semble être la solution la mieux adaptée car elle répond à la fois à la problématique environnementale mais également à la problématique économique. Thöming <sup>[59]</sup> a proposé un procédé de récupération constitué de plusieurs étapes de concentration et purification. Celles-ci introduisent des systèmes d'électrodialyse, d'osmose inverses et des résines échangeuses d'ions pour filtrer et purifier la solution, sans entraîner de perte de matière.

On peut également ajouter, à ces techniques de séparation, la précipitation des sels ou des métaux. On comprend que le schéma de régénération sera spécifique à la nature des impuretés.

Bien que la régénération et la réutilisation d'un liquide ionique semblent être l'alternative la plus respectueuse de l'environnement, la destruction des liquides ioniques doit également être considérée. La purification d'une solution industrielle (eau de rinçage) ou de cours d'eau (cas de rejets, fuites,...) peut être réalisée par leurs destructions. Pour cela, les voies chimiques et thermiques ne sont pas les mieux adaptées car la plupart de ces électrolytes possèdent une excellente stabilité vis-à-vis de ces deux aspects. Toutefois, plusieurs groupes de recherche ont démontré qu'il était possible de purifier une solution aqueuse introduisant des liquides ioniques composés de cations imidazolium <sup>[60-62]</sup>. Le cation du LI est dégradé par oxydation dans un milieu combinant les ultra violets à du peroxyde d'hydrogène ou à du dioxyde de titane. Parallèlement, les anions inorganiques peuvent être précipités avec  $\text{Ca(OH)}_2$ .

En définitive, les liquides ioniques sont toxiques mais la possibilité de les utiliser en boucle fermée, et sans perte par évaporation, les rend à la fois peu toxiques et économiquement compétitifs vis-à-vis des COV ou de certaines solutions aqueuses. Toutefois, il est important de garder à l'esprit que l'utilisation de ces électrolytes pour une « chimie verte » n'est valable que si ces derniers peuvent être utilisés sur plusieurs cycles de fonctionnement.

### 2.3. Conclusion

On peut brièvement conclure que, bien qu'il soit nécessaire d'effectuer des essais complémentaires pour optimiser chacune des étapes du procédé hydrométallurgique, on constate que l'utilisation d'un liquide ionique pour la récupération des DEEE est compatible avec une approche industrielle.

Les aspects pratiques tels que le choix des matériaux peuvent être surmontés. Par ailleurs, il a été montré que chacune des étapes pouvait être réalisée sans occasionner la destruction du liquide ionique. Enfin, la perspective d'utiliser un procédé de récupération sans rejets de gaz toxique ou d'effluents nous permet de répondre aux exigences environnementales et économiques. Toutefois, de nombreux aspects doivent encore être considérés. Il convient de poursuivre avec insistance des travaux pour le développement et l'optimisation de chaque étape du procédé.

## 3. Références bibliographiques

- [1] J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy in *Modern Electrochemistry, Vol. 1* (Ed. A. Plenum/Rosetta), Plenum Press, New York, 1970, pp. 513-622.
- [2] A. P. Abbott, *Chemical Physics and Physical Chemistry* 2004, 5, 1242-1246.
- [3] T. Beyersdorff, T. J. S. Schubert, U. Welz-Biermann, W. Pitner, A. P. Abbott, K. J. McKenzie and K. S. Ryder, *Synthesis of Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 15-46.
- [4] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 1168-1178.
- [5] B. Garcia, S. Lavalley, G. Perron, C. Michot and M. Armand, *Electrochimica Acta* 2004, 49, 4583-4588.
- [6] O. O. Okoturo and T. J. VanderNoot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2004, 568, 167-181.
- [7] R. A. Carpio, L. A. King, R. E. Lindstrom, J. C. Nardi and C. L. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society* 1979, 126, 1644-1650.
- [8] J. R. Sanders, E. H. Ward and C. L. Hussey, *Journal of the Electrochemical Society* 1986, 133, 325-330.
- [9] A. P. Abbott, *Chemical Physics and Physical Chemistry* 2005, 6, 2502-2505.

- [10] P. Z. Walden, *The Journal of Physical Chemistry* 1906, 55, 207-246.
- [11] J. L. Anthony, J. F. Brennecke, J. D. Holbrey, E. J. Maginn, R. A. Mantz, R. D. Rogers, P. C. Trulove, A. E. Visser and T. Welton, *Physicochemical Properties of Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, p. 41-126.
- [12] W. Xu, E. I. Cooper and C. A. Angell, *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, 6170-6178.
- [13] M. Yoshizawa, W. Xu and C. A. Angell, *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, 15411-15419.
- [14] C. A. Angell, *The Journal of Physical Chemistry* 1965, 69, 399-403.
- [15] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte and J. L. Goldman, *Journal of the Electrochemical Society* 1999, 146, 1687-1695.
- [16] A. Noda, K. Hayamizu and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105, 4603-4610.
- [17] H. Tokuda, K. Ishii, M. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 2833-2839.
- [18] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. Aki and J. F. Brennecke, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2004, 49, 954-964.
- [19] S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *Chemical Physics and Physical Chemistry* 2002, 3, 161-166.
- [20] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Abu Bin Hasan Susan and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 16593-16600.
- [21] K. R. Seddon, A. Stark and M. J. Torres, *Pure and Applied Chemistry* 2000, 72, 2275-2287.
- [22] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochimica Acta* 2000, 357, 97-102.
- [23] S. Carda-Broch, A. Berthod and D. W. Armstrong, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2003, 375, 191-199.
- [24] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chemistry* 2001, 3, 156-164.
- [25] O. Zech, A. Stoppa, R. Buchner and W. Kunz, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010, 55, 1774-1778.
- [26] A. Stoppa, O. Zech, W. Kunz and R. Buchner, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010, 55, 1768-1773.
- [27] J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1999, 2133-2139.
- [28] P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza and J. Dupont, *Journal of Chemical Physics* 1998, 95, 1626-1639.

- [29] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. Susan, K. Hayamizu and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2006, *110*, 19593-19600.
- [30] J. Leys, M. Wubbenhorst, C. P. Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans and S. Longuemart, *Journal of Chemical Physics* 2008, *128*, 7-14.
- [31] H. Ohno, *Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 47-82.
- [32] C. J. Dymek and J. J. P. Stewart, *Inorganic Chemistry* 1989, *28*, 1472-1476.
- [33] C. J. Dymek, D. A. Grossie, A. V. Fratini and W. W. Adams, *Journal of Molecular Structure* 1989, *213*, 25-34.
- [34] T. L. Greaves and C. J. Drummond, *Chemical Reviews* 2008, *108*, 206-237.
- [35] A. Stoppa, J. Hunger and R. Buchner, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2009, *54*, 472-479.
- [36] J. Vila, L. M. Varela and O. Cabeza, *Electrochimica Acta* 2007, *52*, 7413-7417.
- [37] A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif and E. Di Cola, *The Journal of Physical Chemistry B* 2007, *111*, 4641-4644.
- [38] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron and A. K. Soper, *Journal of Chemical Physics* 2003, *118*, 273-278.
- [39] M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard and A. K. Soper, *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, *110*, 12055-12061.
- [40] S. M. Urahata and M. C. C. Ribeiro, *The Journal of Chemical Physics* 2004, *120*, 1855-1863.
- [41] J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Padua, *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, *110*, 3330-3335.
- [42] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl and H. J. Gores, *Journal of Chemical & Engineering Data* 2009, *55*, 1784-1788.
- [43] R. A. Robinson and R. H. Stokes in *Electrolyte Solutions*, 2nd ed. Butterworths, London, 1959.
- [44] K. Ueno, H. Tokuda and M. Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010, *12*, 1649-1658.
- [45] K. Ueno, S. Imaizumi, K. Hata and M. Watanabe, *Langmuir* 2008, *25*, 825-831.
- [46] S. Fendt, S. Padmanabhan, H. W. Blanch and J. M. Prausnitz, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2009, *56*, 31-34.
- [47] A. Jarosik, S. R. Krajewski, A. Lewandowski and P. Radzinski, *Journal of Molecular Liquids* 2006, *123*, 43-50.
- [48] S. Zhang, X. Li, H. Chen, J. Wang, J. Zhang and M. Zhang, *Journal of Chemical & Engineering Data* 2004, *49*, 760-764.

- [49] M. G. Freire, P. J. Carvalho, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, A. J. Queimada and J. A. P. Coutinho, *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, 314, 621-630.
- [50] Y. Wang, H. R. Li and S. J. Han, *Journal of Chemical Physics* 2006, 124-133, 8.
- [51] C. Chiappe, *Monatshefte für Chemie* 2007, 138, 1035-1043.
- [52] D. S. Silvester, E. I. Rogers, R. G. Compton, K. J. McKenzie, K. S. Ryder, F. Endres, D. Macfarlane and A. P. Abbott in *Technical Aspects, Vol.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 287-351.
- [53] F. Cardarelli in *Elaboration d'anodes stables en dimension du type métal/tantale/oxyde électrocatalytique, pour le dégagement d'oxygène en milieu acide, Doctorat Paul Sabatier*, Toulouse, 1996, p. 200.
- [54] J. A. Whitehead, J. Zhang, N. Pereira, A. McCluskey and G. A. Lawrance, *Hydrometallurgy* 2007, 88, 109-120.
- [55] J. Pernak, J. Kalewska, H. Ksycińska and J. Cybulski, *European Journal of Medicinal Chemistry* 2001, 36, 899-907.
- [56] J. Pernak and P. Chwała, *European Journal of Medicinal Chemistry* 2003, 38, 1035-1042.
- [57] J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser and B. Jastorff, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2004, 58, 396-404.
- [58] D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon and E. J. Maginn, *Green Chemistry* 2006, 8, 82-90.
- [59] J. Thöming, *Environmental Science & Technology* 2002, 36, 1107-1112.
- [60] P. Stepnowski and A. Zaleska, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2005, 170, 45-50.
- [61] A. W. Morawski, M. Janus, I. Goc-Maciejewska, A. Syguda and J. Pernak, 2005, 79, 1929-1935.
- [62] T. Itakura, K. Hirata, M. Aoki, R. Sasai, H. Yoshida and H. Itoh, *Environmental Chemistry Letters* 2009, 7, 343-345.





# Conclusions et perspectives

À ce jour, la récupération de métaux précieux contenus dans les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) fait état d'un niveau de dangerosité majeur, du fait de l'utilisation de cyanure ou d'eau régale extrêmement nocifs et dangereux pour l'homme et l'environnement. Dans bons nombres de procédés, les systèmes hydrométallurgiques ont été pensés de façon à réduire les émissions de gaz et d'effluents. Pour autant, tous les procédés ne répondent pas aux exigences environnementales de demain. C'est dans la perspective de répondre aux enjeux environnementaux et économiques que la société RECUPYL®, le laboratoire du LEPMI et L'ADEME ont élaboré le projet PEPITE visant à récupérer les métaux précieux contenus dans les DEEE.

Au cours de ce travail, nous avons vu qu'en dépit du nombre de procédés considérés depuis plus d'un siècle, aucun système n'a permis d'égaler les performances économiques d'un traitement au cyanure. Ceci en dit long sur le défi scientifique que représente la récupération des métaux précieux et plus spécifiquement de l'or en milieu liquide ionique.

Initialement, ce projet de recherche vise à récupérer l'or et plus largement les métaux nobles (Ag, Pt, Pd) contenus dans les DEEE et ce, par un procédé hydrométallurgique utilisant des électrolytes liquides ioniques. Pour que le projet PEPITE satisfasse aux conditions industrielles et environnementales, cela requière de répondre à de nombreuses exigences. Sur un plan écologique, le procédé ne doit pas être dangereux vis-à-vis de l'environnement et implique qu'il i) diminue les émissions aqueuses et gazeuses, ii) élimine les risques liés à l'utilisation de cyanure ou d'acides et iii) limite la consommation de réactifs. D'un point de vue industriel, le procédé doit remplir les conditions environnementales et être compétitif vis-à-vis d'autres procédés. Or, le coût de ces électrolytes est prohibitif ce qui nous a conduit à considérer un procédé de récupération fonctionnant en boucle fermée et donc sans perte de solvant.

Dans ce travail, la méconnaissance de ces nouveaux électrolytes nous a tout d'abord conduit à établir une base de connaissances élargie sur les diverses propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Par ailleurs, un état de l'art a été mené sur les milieux lixivants ayant permis la lixiviation d'or en milieux aqueux et liquide ionique.

Ces travaux nous ont amené à considérer différents systèmes ternaires ou quaternaires : liquide ionique / oxydant / complexant / additif. Parmi le nombre conséquent de liquides ioniques disponibles, il a été nécessaire de définir des cations et des anions disponibles commercialement et, parmi eux, ceux susceptibles de répondre aux exigences environnementales et économiques. Ainsi, les cations imidazolium ont été préférés car ils présentent un bon compromis entre les propriétés physico-chimiques (transport de matières, borne de stabilité cathodique,...), leur prix et leur disponibilité commerciale. Pour les anions, nous avons écarté ceux qui présentent des atomes de fluor. Ces anions sont incompatibles avec une utilisation dans un procédé ouvert (humidité). En effet, il a été largement démontré que la présence d'eau dans des liquides ioniques [BMIM][PF<sub>6</sub>] et [BMIM][BF<sub>4</sub>] entraînait leurs hydrolyses et la formation de HF extrêmement nocif et dangereux pour l'homme et l'environnement.

En définitive, le champ d'investigation a pu être réduit à quelques systèmes et nous nous sommes, en tout premier lieu, focalisés sur la stabilité électrochimique et thermique, ainsi que sur la solubilisation de composés organiques et de sels métalliques dans les liquides ioniques. Alors que la stabilité électrochimique et thermique a satisfait aux conditions opératoires du procédé hydrométallurgique, la solubilisation des liquides ioniques a été trouvée extrêmement restrictive vis-à-vis de bon nombre de composés organiques ou de sels métalliques. Or, l'approche industrielle impose que la lixiviation soit rapide et donc que la solution soit concentrée en éléments actifs. Ce seul aspect reste toutefois insuffisant pour obtenir une bonne cinétique de lixiviation. En effet, il est également nécessaire que les écarts entre l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant soient suffisamment importants et que l'électrolyte possède de bonnes propriétés de transport de matière.

Pour surmonter les problèmes de solubilité, il a été envisagé d'utiliser un co-solvant ou d'utiliser un liquide ionique possédant un anion capable de complexer les métaux nobles. La deuxième approche présente beaucoup plus d'avantage puisqu'elle i) induit l'espèce active en forte concentration, ii) élimine le coût de l'espèce complexante et iii) évite une étape de pré-dissolution et donc l'utilisation d'un co-solvant. Dans cette catégorie, les espèces chlorures ont présenté le plus grand intérêt. En effet, les anions Cl<sup>-</sup> ont une borne de stabilité anodique satisfaisante et ce sont généralement les liquides ioniques les moins onéreux.

Parallèlement à l'utilisation de complexant, les tests de lixiviation sollicitent l'utilisation d'un oxydant, et, comme pour le complexant, les problèmes de solubilité ont limité le choix des espèces. De plus, la perspective de régénérer l'oxydant durant une étape d'électrodéposition de métaux nous a conduit à identifier des couples redox, solubles et présents sous deux états d'oxydation différents. Dans cette classe d'oxydants, le chlorure de fer(III) hexahydraté et Ox<sub>1</sub> ont présenté les meilleures solubilités. Finalement, le choix s'est porté sur Ox<sub>1</sub> car les études électrochimiques ont montré qu'il disposait d'un potentiel redox plus important (1,46 V vs.Ag/AgCl). Bien que pour le système [BMIM][Cl] / Ox<sub>1</sub> l'écart des potentiels thermodynamiques soit important, avec  $\Delta E_{Th} = 1,19V$ , les cinétiques de lixiviation sont restées faibles et voisines de celles obtenues avec FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Nous avons montré que, dans le cas de Ox<sub>1</sub>, la limitation provenait du transport de matière. Ceci nous a conduit à introduire de l'eau pour abaisser la viscosité et augmenter les propriétés de transport de l'oxydant. En définitive, l'association de [BMIM][Cl], Ox<sub>1</sub> et H<sub>2</sub>O nous a permis d'obtenir des taux de lixiviation voisins de 40 mg<sub>Au</sub>.h<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup><sub>Au</sub> à 80°C. En comparaison, l'eau régale a un taux de lixiviation voisin de 28 mg<sub>Au</sub>.h<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup><sub>Au</sub> à 25°C. Par la suite, nous avons étendu ce travail aux métaux nobles que sont le platine, l'argent et le palladium. Les résultats de lixiviation indiquent qu'à l'exception du palladium, les cinétiques de lixiviation sont similaires à celles obtenues dans l'eau régale. Enfin, ce travail a été étendu à des métaux constitutifs de la matrice des DEEE que sont le cuivre, le nickel et le cobalt. Tous individuellement ont été lixiviés efficacement en milieu liquide ionique. Dans l'objectif qui est le nôtre, ces métaux constituent néanmoins des impuretés. En conséquence, le procédé de traitement a été pensé de façon à intégrer une étape de purification du bain de lixiviation. Toutefois, avant de considérer le procédé hydrométallurgique dans son ensemble, il a été nécessaire de définir les étapes qui permettent la mise en solution des métaux et plus spécifiquement de l'or. En effet, la littérature indiquait que la mise en solution de l'or était issue de la dégradation des chlorures en Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cl<sub>2</sub>.

Pour le vérifier, nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique d'une surface d'or immergée dans un liquide ionique concentré en ions Cl<sup>-</sup>. Ce travail nous a permis de déterminer les étapes qui mènent à la lixiviation de l'or et celles qui mènent au dépôt électrochimique d'or. Ce travail nous a permis d'arriver à la conclusion que l'utilisation d'un liquide ionique avec des ions Cl<sup>-</sup> semble adéquate pour un procédé de récupération de l'or.

En effet, les chlorures permettent la mise en solution de l'or métallique et l'électrodéposition des ions aureux, sans affecter la stabilité (dégradation ou dismutation) des espèces mises en

jeu, évitant ainsi toute dégradation prématurée du liquide ionique. Cependant, pour que le système soit compatible avec une approche industrielle, il est clairement apparu que de l'eau devait être incorporée dans le système.

Or, bien que la présence d'eau en milieu liquide ionique améliore les propriétés de transport, elle affecte l'état de surface des métaux. En effet, nous avons constaté que la seule présence de  $H_2O$  induisait une couche de passivation à la surface des métaux. Toutefois, l'introduction d'espèces  $Cl^-$  a permis de rompre cette couche au profit de l'oxydation de la surface métallique. En définitive, ce travail a permis de définir l'origine des limitations des taux de lixiviation pour l'or, l'argent, le platine, le palladium, le cuivre, le cobalt et le nickel. À la différence du platine qui est limité par le transfert de charges, il a pu être mis en évidence que la limitation de la lixiviation de Au, Cu, Ni et Co était due au transport de matière de l'oxydant. En ce qui concerne l'argent et le palladium, l'origine de leur limitation n'a pas été clairement identifiée.

Sachant que la limitation de la lixiviation de l'or est due à la diffusion d' $Ox_1$ , nous avons considéré avec attention les propriétés de transport suivant la nature et la structure du cation et de l'anion du liquide ionique. Il a été observé que l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle entraînait une diminution des propriétés de transport due à des hétérogénéités spatiales et des séparations de phases entre des domaines polaires et non polaires. Pour les anions, plus la charge est délocalisée, plus les interactions sont affaiblies. Plusieurs facteurs peuvent influencer la délocalisation de la charge : le volume de l'anion, la présence d'atomes de fluor, la présence de groupes fonctionnels (groupement carbonitrile). Ainsi, les anions monoatomiques  $Cl^-$  ne sont pas les mieux disposés pour remplir les exigences d'un procédé hydrométallurgique. En effet, ils ont une forte localisation de leurs charges qui provoque de fortes interactions, réduisant ainsi les propriétés de transport. Toutefois, cette problématique est surmontée par l'introduction de molécules d'eau. Il semble que les molécules d'eau établissent des liaisons hydrogènes avec l'anion et le cation et entraînent une diminution des interactions électrostatiques entre les ions. Ainsi, la présence de 20 %<sub>mol</sub> d'eau dans le liquide ionique [HMIM][Cl] a permis d'augmenter la conductivité ionique de 4,3 mS.cm<sup>-1</sup> à 37 mS.cm<sup>-1</sup>.

En dernier lieu, nous avons réalisé un schéma de traitement des déchets qui a été établi suivant les spécificités de notre milieu. Ce schéma comprend une étape en phase sèche et une étape en phase liquide. La phase sèche, qui doit faire l'objet d'un travail annexe, permettra de

concentrer le déchet en éléments nobles. La phase liquide assurera la mise en solution des métaux et leurs récupérations en deux étapes. La première étape par cémentation, pour retirer l'or de la solution. La seconde étape par électrolyse, qui assurera la purification des métaux en solution et la régénération de notre oxydant sur une électrode DSA®. Nous nous sommes également assurés que ce milieu, fortement oxydant, soit compatible avec un matériau de cuve industrielle. Les polymères semblent être d'excellents candidats : ils sont chimiquement résistants et peu coûteux.

À ce jour, les travaux de recherche entrepris pour la récupération de métaux précieux ont conduit à des résultats probants. En effet, il a clairement été démontré qu'il existait une véritable solution pour la récupération de métaux précieux en milieu liquide ionique. Bien que le monde académique s'interroge sur le comportement de ces nouveaux électrolytes et que certaines zones d'ombre subsistent, tout le monde s'accorde à dire qu'ils ont un rôle important à jouer pour l'obtention d'une « **chimie verte** ». Aujourd'hui le projet PEPITE entrepris par RECUPYL®, l'ADEME et le LEPMI en est une preuve manifeste. Le travail de recherche a permis l'obtention d'une solution respectant le caractère innovant et constitue une véritable rupture technologique par rapport aux voies actuellement utilisées que sont les traitements thermiques ou l'extraction en milieu cyanuré ou eau régale. Dans le cas présent, la solution envisagée a permis d'obtenir d'excellents résultats dans des conditions proches de celles d'une application industrielle avec des manipulations et des essais effectués sous condition atmosphérique et sans rejet de gaz toxique. On notera que sous ces conditions, il a été possible de lixivier les métaux et de les récupérer sans occasionner la dégradation des espèces réactives. Par ailleurs, le procédé semble répondre aux exigences économiques, de part la possibilité : d'avoir un procédé qui fonctionne en boucle fermée, de régénérer l'oxydant, d'utiliser un liquide ionique qui intègre le complexant et qui est à ce jour le moins cher du marché.

Néanmoins, en vue de la conception d'un pilote industriel, il convient de poursuivre avec insistance des travaux pour le développement et l'optimisation de chaque étape du procédé. Nous avons montré que les propriétés de transport évoluaient au cours du temps. Il est nécessaire d'ajuster la température, la teneur en eau et de contrôler ces paramètres de façon à garder de bonnes propriétés de transport de matière.

De plus, des essais de cémentation doivent être réalisés pour définir avec certitude le métal qui permettra d'obtenir de l'or métallique sous la forme la plus pure. Il sera nécessaire de

quantifier la perte de liquide occasionnée par les éléments solides qui sont retirés du bain à chaque étape de filtration solide/liquide. Les résultats permettront de définir si un rinçage en série est plus approprié qu'un rinçage en parallèle. Dans ce travail, la phase sèche n'a pas été considérée alors qu'elle est déterminante pour le bon fonctionnement du procédé industriel. En effet, il est impératif que le broyat soit fin de façon à ce qu'il présente une surface réactive importante et que les phénomènes de couplage galvanique soient limités. Par ailleurs, il est envisageable d'associer une étape de séparation magnétique pour concentrer le déchet en métaux précieux en épurant les métaux ferreux magnétiques. Enfin, il est important de garder à l'esprit que le schéma de traitement peut être modulable, par exemple il est possible d'envisager une récupération de l'or par électrodéposition.

Les propriétés remarquables des liquides ioniques leur octroient un avenir prometteur pour de nombreuses applications. À ce jour, on préconise leur utilisation dans les batteries, les piles à combustible, les supercondensateurs, la catalyse ou l'électrochimie. En marge de ces principaux champs d'application, le vaste domaine que représente la récupération et plus spécifiquement l'hydrométallurgie, constitue une opportunité certaine pour l'utilisation des liquides ioniques.

# Annexes



## 1. Purification des liquides ioniques

Les produits choisis sont des liquides ioniques et des sels commerciaux. Les liquides ioniques proviennent tous de l'entreprise Solvionic®. Comme pour tout produit, les liquides ioniques présentent une quantité d'impuretés due à leur méthode de synthèse. Ainsi, des résidus d'eau et d'halogénures peuvent être présents dans le milieu. Le niveau de pureté de chaque liquide ionique est donné en Tableau A1.

**Tableau A1 : Nomenclature, abréviation (cation, anion), pureté, prix et fournisseur des liquides ioniques employés de type dialkyl-imidazolium.**

Cation	Anion	Nomenclature	Pureté Solvionic®	Prix Solvionic® / €.Kg <sup>-1</sup>
HMIM	Cl	1-méthylimidazolium chlorure	98% H <sub>2</sub> O < 2%	332,00
EMIM	Cl	1-éthyl-3-méthylimidazolium chlorure	98% H <sub>2</sub> O < 2%	950,00
BMIM	Cl	1-butyl-3-méthylimidazolium chlorure	98% H <sub>2</sub> O < 2%	436,90
BMIM	HSO <sub>4</sub>	1-butyl-3-méthylimidazolium sulfate d'hydrogène	98% Halogénure < 250ppm H <sub>2</sub> O < 1%	372,00
BMIM	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1-butyl-3-méthylimidazolium méthanesulfonate	99% Halogénure < 100ppm H <sub>2</sub> O < 0,8%	780,30
BMIM	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide	99% Halogène < 100ppm H <sub>2</sub> O < 0,8%	1080,00 <sup>(1)</sup>
BMIM	BF <sub>4</sub>	1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate	99% Halogénure < 100ppm H <sub>2</sub> O < 0,8%	627,80 <sup>(1)</sup>

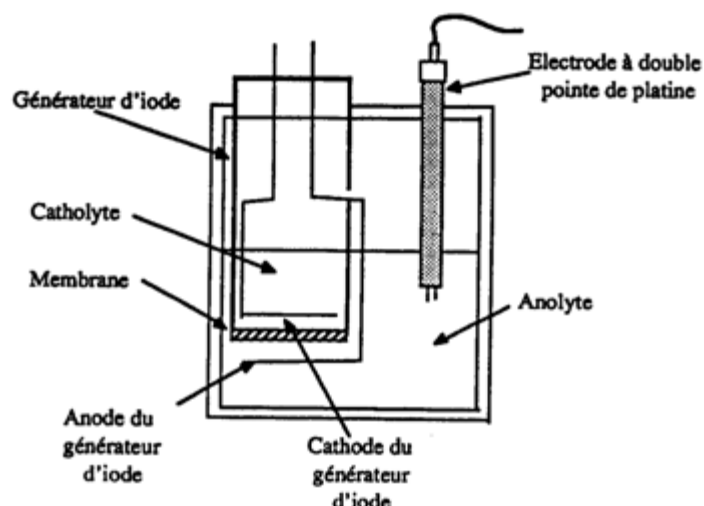
(1) Seulement disponible en R&D.

Afin d'établir un état initial commun à l'ensemble des liquides ioniques, tous ont été séchés sous vide avant leur utilisation. Ainsi, les liquides ioniques sont introduits dans un four BUCHI et maintenus à 90°C et 0,5mbar pendant 3 jours. La teneur en eau résiduelle a été mesurée par titration Karl Fischer et est inférieure à 100ppm.

## **2. Titration de l'eau par la méthode Karl-Fisher**

Le système d'analyse Karl Fischer permet d'évaluer la valeur de la teneur en eau par une méthode de titration chimique. Ce type d'analyse est fondamental pour évaluer rapidement et efficacement l'état d'hydratation des liquides ioniques dans le temps. L'hydratation affecte fortement les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques tel que : viscosité, conductivité, fenêtre électrochimique ou température de fusion <sup>[1, 2]</sup>.

Le dispositif est constitué d'un microprocesseur type Aquaprocessor qui comporte une plateforme pour l'installation de la cellule de mesures dans laquelle est plongé un barreau magnétique. L'ensemble du dispositif est contenu en boîte à gants sous un flux continu d'argon (cf. Figure A1). Durant la caractérisation d'un échantillon, l'appareil Aquaprocessor permet le dosage coulométrique de l'eau générée par l'oxydation de l'iodure à l'anode d'un générateur dont la cathode est séparée par un fritté. Le fritté a pour but d'éviter que l'iode oxyde les ions réduits apparus à la surface de la cathode. La fin du dosage est déterminée en utilisant une cellule comportant deux fines électrodes de platine. Tant qu'il n'y a pas d'iode libre en solution, c'est-à-dire tant qu'il reste de l'eau, les électrodes restent polarisées (avec un faible courant). Dès que le point d'équivalence est atteint, l'iode en excès entraîne la dépolarisation des électrodes et le microampèremètre révèle le passage d'un courant plus intense.



**Figure A1 : Schéma d'un titrateur coulométrique de Karl Fischer**

Les mesures de teneur en eau (en  $\text{mg.L}^{-1}$  qui sont converties en ppm) au sein des liquides ioniques sont toujours précédées d'un protocole de préparation bien établi. En premier lieu, l'échantillon de liquide ionique est pesé en boîte à gants (sous argon). Dans une seconde étape, le liquide ionique est dilué dans un solvant (acétonitrile). Notons que, le solvant a préalablement été déshydraté par l'introduction de tamis moléculaire durant plusieurs heures. La teneur en eau des liquides ioniques est systématiquement précédée d'un blanc (mesure de la teneur en eau dans le solvant). Lors du dosage, la prise d'essai pour chaque mesure est de 1mL. Cette mesure est renouvelée 3 fois pour chaque échantillon afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Dans le cas présent, l'appareillage permet d'obtenir des résultats avec une précision de  $2\mu\text{g}$  d'eau et une résolution de  $0,1\mu\text{g}$  d'eau. Ainsi, la plage de mesure est comprise entre 2 et 5000ppm pour 1mL de solution analysé.

### 3. Dispositifs et méthodes électrochimiques

Un processus électrochimique correspond à l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charges électriques à une interface formée par la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte. Il est possible d'étudier les réactions qui s'y déroulent par différentes techniques électrochimiques.

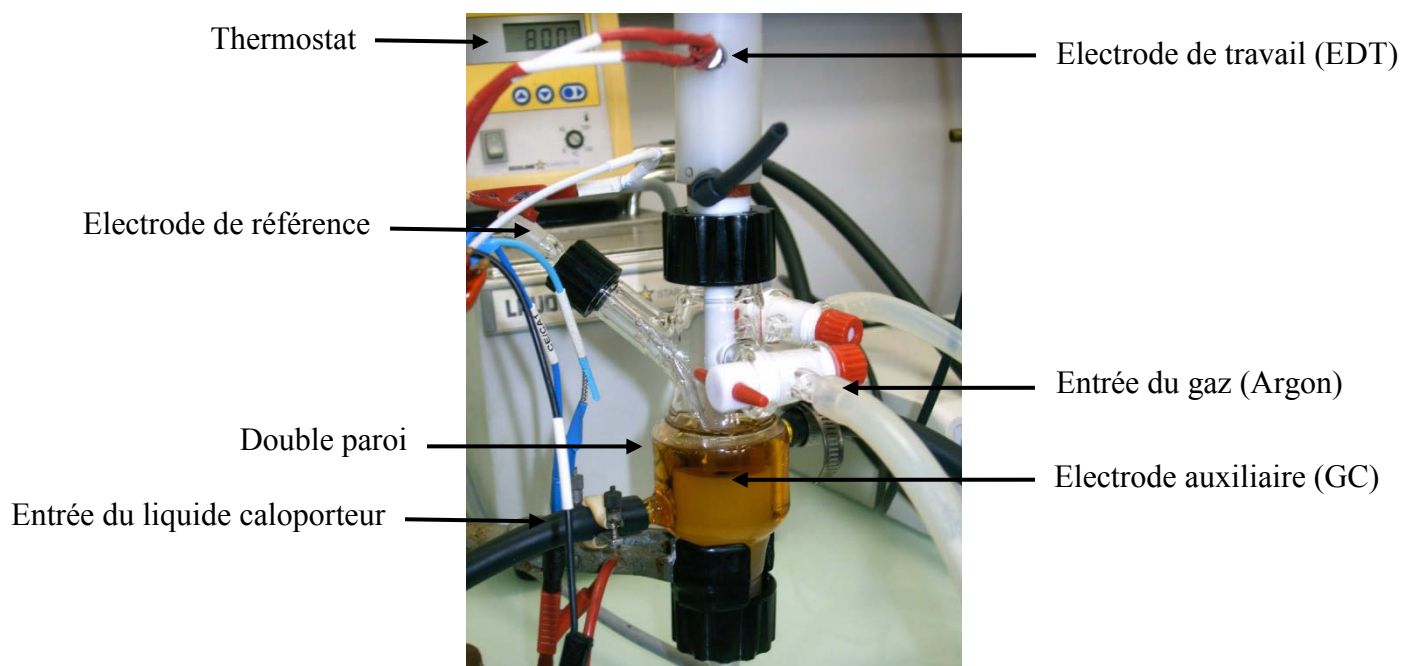
Dans cette section nous définirons les conditions de travail, les dispositifs et les techniques électrochimiques utilisées (voltampérométrie cyclique, coulométrie, mesure du potentiel à l'abandon, polarisation linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique) suivant l'objectif et la nature de la mesure.

#### 3.1. Dispositifs

Trois cellules électrochimiques ont été élaborées, toutes sont en verre et munies d'une double paroi (passage d'un fluide caloporteur pour thermostat). Néanmoins, leur conception est différente suivant l'objectif et la nature des mesures :

- Cellules ouvertes : dédiées aux mesures de solubilité et aux tests de dissolution des métaux.
- Cellules fermées : dédiées aux différentes études électrochimiques, principalement pour de l'électrochimie analytique (cf. Photo A1).
- Cellules de conductivité fermées : cellules de faible volume (2mL) à deux électrodes de platine.

A l'exception des mesures de conductivité, les cellules électrochimiques sont constituées par l'association de trois électrodes : l'électrode de travail qui représente l'électrode étudiée (métal ou carbone vitreux), l'électrode de référence et la contre électrode. Ces systèmes à trois électrodes ont été connectés à deux types de potentiostat, le VMP®3 Biologic et le modèle 273A de Princeton® Applied Research.



**Photo A1 : Cellule électrochimique en verre fermée.**

L'électrode de travail : les embouts des électrodes de travail à disque tournant (EDT) ont été préparés de façon similaire. Les électrodes ont été polies avec différentes granulométries dont la dernière est la pâte diamantée  $1\mu\text{m}$ . Après polissage, les électrodes ont été successivement plongées durant 15 minutes dans un bain (ultrason) d'acétone, d'éthanol et d'eau ultra pure (Résistivité de  $18,2\text{ MOhm.cm}$ ) afin d'enlever toutes les traces d'impuretés.

L'électrode auxiliaire : pour les mesures à trois électrodes, le matériau de la contre électrode a toujours été du carbone vitreux et celui-ci a subi le même protocole de nettoyage que l'électrode de travail.

L'électrode de référence : pour définir les potentiels de réaction (ex : potentiel d'électrodéposition), il est essentiel d'assigner un potentiel d'électrode stable et reproductible durant l'expérience. Or, les problèmes liés aux potentiels de jonction et aux différences d'activités, expliquent l'absence d'électrode de référence absolue. A l'heure actuelle, une grande partie des études utilise des pseudo-références appelées « quasi reference electrode » (QRE). Ces électrodes QRE sont constituées d'un fil métallique (le plus souvent en platine ou argent) directement plongé dans le liquide ionique.

Dans les milieux conventionnels, trois classes d'électrodes de référence sont usuellement reconnues :

- Les électrodes de première espèce : le métal attaquant est en équilibre avec l'ion métallique correspondant.
- Les électrodes de seconde espèce : le métal attaquant est en équilibre avec un composé peu soluble (sel, oxyde ou hydroxyde de ce métal), lui-même en équilibre avec l'anion correspondant ( $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ ).
- Les électrodes redox : l'équilibre est réalisé à la surface d'un conducteur électronique inattaquant (platine).

Dans ces milieux, Butler suggère qu'une électrode de référence satisfaisante montre les propriétés suivantes :

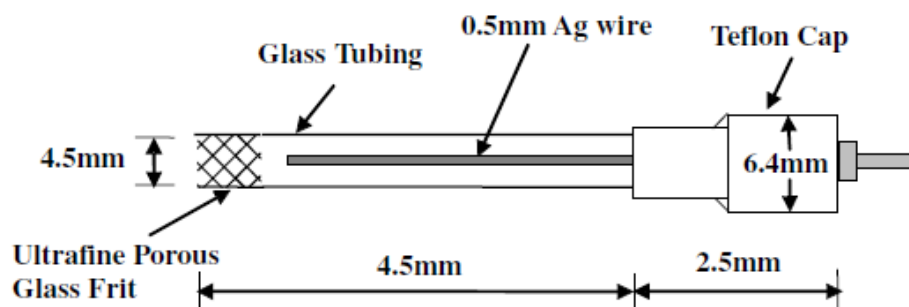
- i) Avoir une bonne stabilité avec le temps.
- ii) Retourner au même potentiel après polarisation.
- iii) Obéir à l'équation de Nernst avec le respect des espèces contenues dans l'électrolyte.
- iv) Pour une électrode de seconde espèce, la phase solide ne doit pas être trop soluble dans l'électrolyte.

Dans le cas des liquides ioniques, le critère (iii) n'est pas rempli. En effet le concept d'activité et de coefficient d'activité des ions est largement inexploré dans de tel milieu. Cet aspect sera sans doute étudié dans des travaux futurs. Néanmoins, les critères i, ii et iv sont pertinents et le premier critère (i) est primordial et conditionne le point ii et le iv. Ainsi, pour assurer un potentiel d'électrode stable (critère i), il est important que la cinétique de l'électrode soit rapide.

Aujourd'hui, pour surmonter les problèmes de comparaison, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recommande d'utiliser des dérivés métallocènes comme composant de référence. Ces composés sont indépendants de la nature de l'électrode, de la concentration et de la vitesse de balayage. Il est conseillé d'utiliser, soit le couple ferrocène/ferrocénium ( $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ )<sup>[3]</sup>, soit le couple cobaltocénium/cobaltocène ( $\text{Cp}_2\text{Co}^+/\text{Cp}_2\text{Co}$  avec  $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ )<sup>[4, 5]</sup>.

Plus récemment, le comportement Nernstien (réversibilité) d'autres composés (couple BQ/BQ<sup>•-</sup> ou couple TMPD<sup>•+</sup>/TMPD) ont été suggérés pour calibrer le système <sup>[6]</sup>.

Plusieurs travaux ont utilisé le couple Ag/Ag<sup>+</sup>; Josowicz et al. <sup>[7]</sup> ont dissous 0,1M de AgNO<sub>3</sub> dans un liquide ionique et séparé l'ensemble par un poreux (Figure A2). Les voltamétries du ferrocène et du cobaltocénium ont montré que le système était stable et reproductible (à 1mV) sur une période de trois semaines, sous atmosphère Ar et à température ambiante.



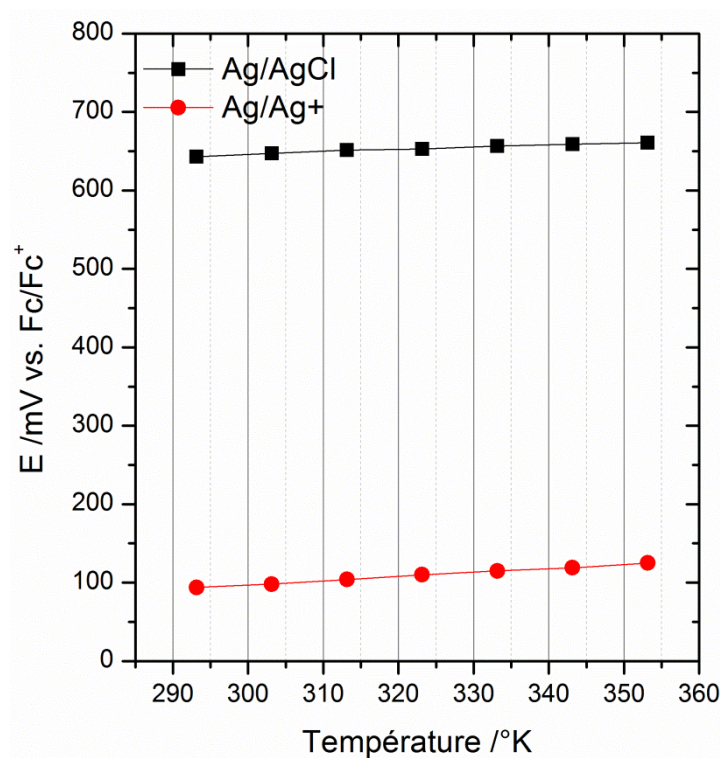
**Figure A2 : Schéma d'une électrode de référence de type Ag/Ag<sup>+</sup> en milieu liquide ionique <sup>[8]</sup>.**

Pour une étude rigoureuse, Welton et al. <sup>[9]</sup> recommandent l'électrode Ag/Ag<sup>+</sup>. Ce système est mieux défini et stable dans le temps, bien que sensible à la lumière du jour (photo-instabilité pour un sel AgTf). La principale source d'erreur se produit sur le potentiel de jonction ionique et a été évaluée à quelques millivolts par Snook et al <sup>[8]</sup>. Toutefois, il est possible d'optimiser cette électrode de référence en adaptant l'anion du sel métallique au liquide ionique étudié. Par exemple, pour un LI constitué de l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> il est possible de bénéficier du sel AgBF<sub>4</sub> <sup>[10]</sup>. On note que, pour minimiser le potentiel de jonction ionique, un nombre important de sels d'argent est disponible chez Aldrich® (AgTf, AgNTf<sub>2</sub>, AgBF<sub>4</sub>, AgPF<sub>6</sub>, AgNO<sub>3</sub>, AgCl, AgMeSO<sub>4</sub>, AgSCN, AgHF<sub>2</sub>, AgAc et AgTFA).

Au vue de l'ensemble de ces informations et compte-tenu de la nature de nos liquides ioniques, deux électrodes de référence ont été élaborées :

1. Electrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup> : 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> dissous dans [BMIM][NO<sub>3</sub>] et en équilibre avec un fil argent.
2. Electrode de référence Ag/AgCl : 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> dissous dans [BMIM][NO<sub>3</sub>] / [BMIM][Cl] avec une proportion (2 : 1) en équilibre avec un fil argent.

Les deux électrodes présentent l'avantage d'être liquides à température ambiante et toutes deux ont été calibrées sur une large gamme de températures par rapport au couple ferrocène/ferrocénium (cf. Figure A3). Par ailleurs, on constate que le potentiel de la référence Ag/AgCl est proche de la valeur de l'électrode normale à hydrogène (ENH) pour laquelle la calibration par rapport à  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  est de +630mV à 25°C <sup>[11]</sup>.



**Figure A3 : Evolution du potentiel en fonction de la température qui a été établie à partir du couple ferrocène/ferrocénium (5mM) dans le liquide ionique [BMIM][HSO<sub>4</sub>] pour l'électrode de référence Ag/AgCl (courbe noire) et l'électrode Ag/Ag<sup>+</sup> (courbe rouge).**

Pour les mesures en milieu chlorure, l'utilisation de l'électrode de référence Ag/AgCl est indispensable pour assurer la stabilité du potentiel. Par ailleurs, elle permet d'abaisser le potentiel de jonction entre la solution électrolytique et la référence.



## 3.2. Méthodes

### 3.2.1. Mesures de solubilité et du potentiel à l'abandon

Les mesures de solubilité ont été effectuées à 80°C avec la cellule ouverte. Bien que ces tests auraient pu être réalisés sous atmosphère inerte, les conditions atmosphériques présentent l'avantage d'être plus rapides et plus représentatives d'un milieu industriel. Compte-tenu de la nature hydrophile de nos liquides ioniques une fraction d'eau sera absorbée par les électrolytes. À une température de 80°C, la teneur en eau atteint un état stable à 8,5%<sub>mol</sub> dans [HMIM][Cl]. Toutefois, la quantité d'eau est voisine de 4%<sub>mol</sub> après seulement une heure. Dans les tests de solubilité, les mesures dites « en absence d'eau » ont été effectuées sur une durée inférieure à une heure.

Parallèlement, les mesures des potentiels à l'abandon ont également été effectuées avec la cellule ouverte, mais dans un intervalle de temps plus court, avec une durée inférieure à 30 minutes. Les mesures ont été réalisées sur une électrode d'or immergée à 80°C sous agitation.

### 3.2.2. Mesures des taux de lixiviation des métaux

Les mesures des taux de lixiviation des différents métaux ont été normalisées suivant le temps d'immersion du métal et la surface introduite, telle que :

$$\tau_{lix} = \frac{\Delta m_M}{\Delta t * S_M} \quad \text{Équation A.1}$$

avec  $\Delta m_M$  la perte de masse du métal (mg),  $\Delta t$  la durée de lixivitation (h),  $S_M$  la surface de métal immergée dans la solution (cm<sup>2</sup>) et  $\tau_{lix}$  le taux de lixivitation (mg<sub>M</sub>.h<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup><sub>M</sub>).

De plus, le temps de mesure, la surface de fil immergée et la vitesse d'agitation du barreau magnétique sont restés constants pour l'ensemble des mesures. La mesure de la masse de métal dissous en solution a été faite avec une balance Mettler AC 100 d'une précision de  $\pm 0,1$ mg.

### 3.2.3. Détermination des états d'oxydation des métaux

Les mesures des états d'oxydation des métaux ont été effectuées en cellule ouverte. Les fils métalliques ont été maintenus à une valeur de potentiel et sous une agitation constante jusqu'à ce que l'on observe une dissolution complète du fil. Avec la loi de Faraday, la perte de masse du métal  $i$  ( $\Delta m_i$  en gramme) et la charge mise en jeu ont permis de déterminer le nombre d'électrons échangés ( $v_{e^-}$ ) par atome de métal dissous en solution, tel que :

$$v_{e^-} = \frac{v_i * M_i}{F * \Delta m_i} \int_{t=0}^{\Delta t} I dt \quad \text{Équation A.2}$$

avec  $M_i$  la masse molaire du métal ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $F$  la constante de Faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ ),  $v_i$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$ ,  $I$  le courant traversant l'interface à l'instant  $t = 0$  (A) et  $\Delta t$  l'intervalle de temps pendant lequel passe le courant (s) au potentiel imposé.

### 3.2.4. Mesures par voltampérométrie cyclique

Les mesures par voltampérométrie cyclique ont été, pour la plupart, effectuées dans la cellule fermée pour assurer l'étanchéité du système. La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique. Pour cette technique, le potentiel de l'électrode de travail est imposé et l'évolution temporelle du courant est mesurée. Cette technique permet d'observer les réactions qui ont lieu sur toute la gamme de potentiels du liquide ionique. D'autre part, il est possible d'accéder aux différentes données telles que le potentiel de dépôt d'un métal ou la réversibilité d'un système redox. Cette technique nous a également permis de déterminer les fenêtres de stabilité électrochimique des différents liquides ioniques. D'ailleurs, soulignons que les potentiels des limites anodique ( $E_a$ ) et cathodique ( $E_c$ ) ont été établis à partir d'une densité de courant arbitraire de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour des balayages en potentiel de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

### 3.2.5. Mesures des courbes de polarisation

Ces mesures ont permis de tracer les courbes de polarisation des métaux et de définir les potentiels  $E_{j=0}$  qui définissent les potentiels de corrosion des métaux. Ces mesures ont été réalisées à très faible vitesse de balayage ( $v_b = 0,166 \text{ mV.s}^{-1}$ ) pour être dans des conditions proches du stationnaire. Deux cas de figure ont été testés : la présence des métaux seuls dans le milieu liquide ionique et des métaux en présence d'un oxydant.

Dans le premier cas, la variation du potentiel de l'électrode métallique M permet de déterminer le potentiel  $E_{j=0}$  qui précède la corrosion des métaux dans le liquide ionique. Parallèlement la courbe de polarisation permet d'observer le comportement de la branche anodique qui, aux fortes surtensions, sera contrôlé par le transport de l'ion métallique en solution.

Dans le second cas, l'introduction d'un oxydant entraînera l'établissement d'un potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ . Celui-ci est supérieur au potentiel d'équilibre thermodynamique du métal ( $E_{\text{Th1}}$ ) et entraîne sa corrosion par l'oxydant. La vitesse de corrosion est égale au courant de transfert à la tension de corrosion  $E_{\text{corr}}$  qui est noté  $E_{i=0}$  sur la Figure A.4. Ces valeurs peuvent être déduites par les droites de Tafel. En effet, il est possible d'accéder au potentiel de corrosion et à la valeur du courant de corrosion si l'écart des potentiels d'équilibre thermodynamiques est suffisant et que la rapidité des deux systèmes est comparable. Dans le cas contraire, l'observation de l'intersection des droites de Tafel mène à une mesure par excès et ainsi surestime la valeur du courant de corrosion (différence des potentiels thermodynamiques  $< 160 \text{ mV}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) <sup>[12]</sup>. Enfin, dans le cas où l'écart des potentiels thermodynamiques est important et où la concentration en oxydant est nettement inférieure à la concentration en complexant, il est possible de déterminer le courant de corrosion sur la branche cathodique (cf. Figure A.4). La méthode précédente de détermination du courant de corrosion n'est plus applicable. La détermination de  $i_{\text{corr}}$  est cependant immédiate lorsque l'appauvrissement interfacial en oxydant n'est plus négligeable.

Ainsi, la détermination de  $i_{corr}$  correspond au palier limite de réduction de l'oxydant. La valeur de  $i_{corr}$  est alors donnée par :

$$i_{corr} = i_{dox_2} = -nFm_{ox_2}[Ox_2]^* \quad \text{Équation A.3}$$

avec  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday,  $m_{ox_2}$  la constante de vitesse de transport de matière de l'espèce électroactive  $Ox_2$  et  $[Ox_2]^*$  la concentration volumique.

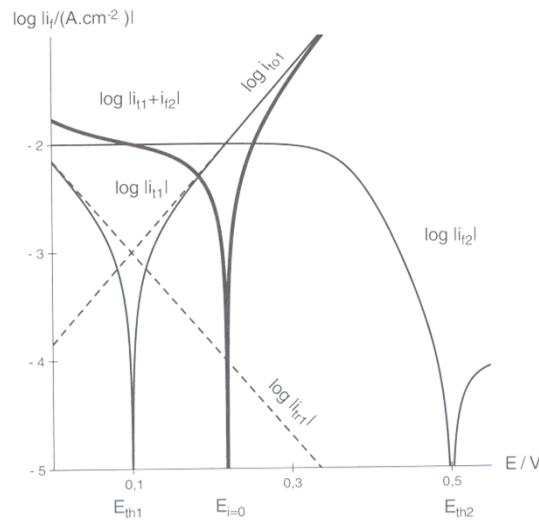


Figure A.4 : Courbe  $\log |i_f|$  pour deux systèmes redox simultanés en régime stationnaire <sup>[12]</sup>.

### 3.2.6. Mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Il existe une variété de méthodes à courant continu ou courant alternatif pour déterminer la conductivité ionique d'un milieu. Dans le cas des liquides ioniques, la majorité des données ont été collectées par une des deux techniques utilisant le courant alternatif i) le pont d'impédance ou ii) la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) <sup>[13]</sup>. Les deux méthodes nécessitent l'emploi d'une cellule à deux électrodes pour la mesure de l'impédance ( $Z$ ) d'un liquide ionique. Pour avoir accès aux paramètres de conductivité globale, on impose (et on mesure) une différence de potentiels aux bornes du conducteur étudié et on mesure le courant qui le traverse.

Le rapport de ces deux grandeurs permet de déterminer la résistance et de remonter à la conductivité grâce aux paramètres géométriques de la cellule de conductivité. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet la mesure de la résistance électrique par la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives. Une tension sinusoïdale est appliquée autour de la tension d'équilibre du système pour rester dans un domaine de linéarité de réponse, selon l'équation <sup>[12]</sup> :

$$U(\omega) = Z(\omega) * I(\omega) \quad \text{Équation A.4}$$

Avec  $Z(\omega)$  l'impédance,  $U(\omega)$  la tension de pulsation  $\omega$  et  $I(\omega)$  le courant. Du module de cette impédance résulte une contribution résistive (R) et une contribution capacitive (C) décrites par l'équation :

$$Z = \sqrt{\left(\frac{1}{\omega C}\right)^2 + R^2} \quad \text{Équation A.5}$$

où  $\omega$  est la fréquence de la modulation du courant alternatif. D'après l'équation 15, lorsque l'on se place à haute fréquence (quelques kHz), la contribution capacitive s'annule jusqu'à  $Z = R$ . Sous ces conditions, la conductivité ionique d'un liquide ionique peut être obtenue de la mesure de résistance par l'équation :

$$\kappa = \frac{l}{AR} \quad \text{Équation A.6}$$

où  $l$  correspond à la distance entre les deux électrodes dans la cellule d'impédance et  $A$  correspond à la surface des électrodes. Le terme  $l/A$  est souvent référé comme la constante de cellule et est déterminé par la mesure de conductivité d'une solution standard. Dans notre cas, la constante de cellule correspond à la moyenne de trois solutions de KCl de concentrations différentes (0,01 ; 0,1 et 1 mol.L<sup>-1</sup>). La bonne correspondance des mesures entre les solutions étalons indique un bon fonctionnement de la cellule de conductivité.

Compte-tenu de la sensibilité de la conductivité des liquides ioniques en fonction de la température et la concentration en eau, la cellule en verre est entièrement thermostatée par une double paroi et est étanche vis-à-vis du milieu extérieur. Le mode opératoire nécessite des précautions pour assurer la reproductibilité des mesures. Au préalable, les liquides ioniques

sont séchés. Ensuite l'échantillon est placé en boîte à gants et 800 $\mu$ L sont introduits dans la cellule.

Une fois sellé et connecté au potentiostat VMP®3 Biologic, la température est maintenue pendant 30 minutes avant l'acquisition d'une mesure. L'amplitude de la perturbation en tension est de 50mV autour de la tension à l'abandon et le balayage en fréquence est entre 50KHz et 1Hz avec six points de mesures pour chaque fréquence. La valeur de résistance moyenne est déduite au point d'intersection entre le demi-cercle et l'abscisse (dans la représentation de Nyquist).

## **4. Analyses thermiques**

### **4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD)**

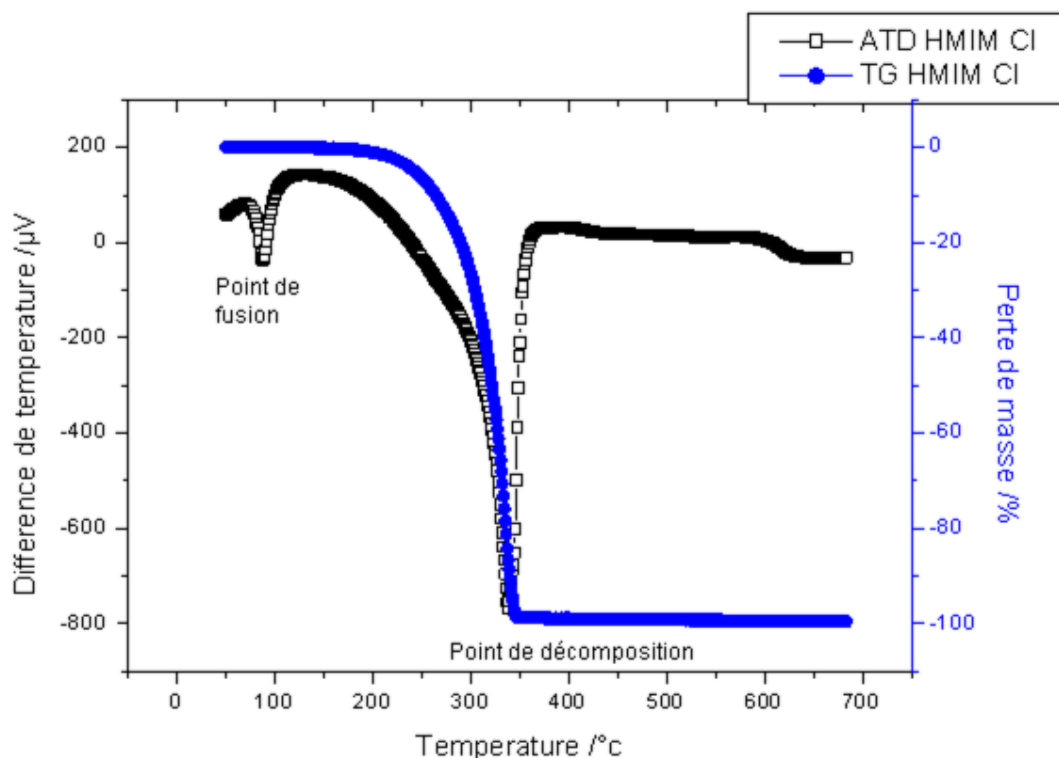
L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou la thermogravimétrie (TG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Elle permet de déterminer la température de fusion et de dégradation des liquides ioniques. Le principe consiste à comparer la variation de masse de l'échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. Pour cela, l'appareil se compose d'une enceinte étanche, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée et d'un thermocouple. La gamme de température étudiée se situe généralement entre 20 et 600 °C. La mesure donne accès à deux courbes, l'une par ATG et l'autre par ATD :

- L'ATG donne l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température et permet de déterminer le point de décomposition.
- L'ATD permet d'accéder à la différence de température entre le creuset de l'échantillon et le creuset de référence (thermocouple). Ainsi, on observe les phénomènes endothermiques et exothermiques qui se produisent au sein de l'échantillon. De cette façon, il est possible de déterminer le point de fusion et le point de décomposition.

Les expériences ont toutes été menées avec l'appareil TG-ATD modèle 404 de NETZSCH®. Pour chaque expérience, la même procédure a été suivie :

- Nettoyage et séchage des creusets en alumine.
- Pesée des creusets en boîte à gants.
- Introduction de 1 mg de liquide ionique en boîte à gants.
- Transfert du creuset dans l'appareil
- Mesure sous azote avec une rampe de température de  $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $695^{\circ}\text{C}$ .

Un exemple de courbes est présenté en Figure A.5. La courbe DTA (ou ATD en noir) montre un pic endothermique voisin de  $90^{\circ}\text{C}$  représentatif du point de fusion du liquide ionique. Le deuxième pic endothermique ( $340^{\circ}\text{C}$ ) est accompagné d'une perte de masse à partir de  $230^{\circ}\text{C}$  qui symbolise la décomposition du liquide ionique.



**Figure A.5 : la courbe bleue représente la TG et la courbe noire l'ATD pour le liquide ionique [HMIM][Cl].**

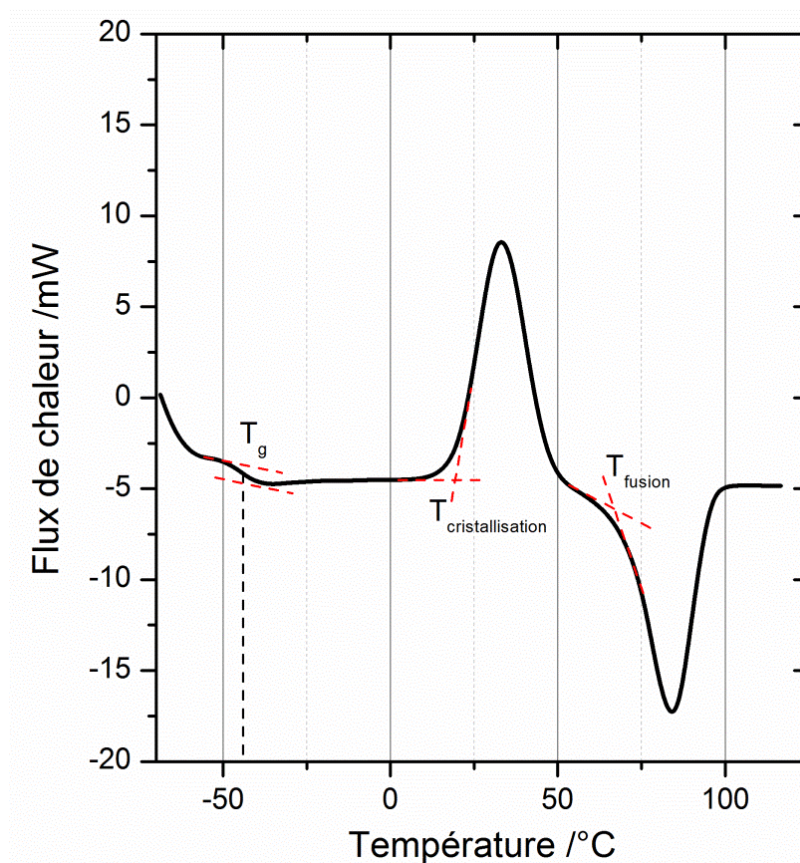
## 4.2. Calorimètre différentielle à balayage modulé (DSCm)

Le calorimètre différentiel à balayage modulé permet de mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (alumine). Ainsi, il est possible de déterminer les transitions de phase telles que la température de fusion, la température de cristallisation et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Le principe de mesure repose sur la mesure de la différence d'enthalpie lors d'un balayage en température entre un pilulier de référence (pilulier en aluminium vide) et un pilulier contenant le liquide ionique.

Dans le cas présent, la DSC est dite « modulée ». Ainsi, la montée linéaire en température est associée à une composante sinusoïdale d'amplitude  $A$  et de période  $T$ . La modulation permet de séparer les phénomènes cinétiques des transitions thermodynamiques. Elle est adaptée pour l'observation des transitions vitreuses car les phénomènes de relaxation et de fluctuation de la ligne de base sont éliminés du signal. Tout comme les systèmes ATG/ATD, la DSC modulée permet de définir si les processus associés aux transitions sont de nature endothermique ou exothermique.

L'allure des courbes obtenues pour les liquides ioniques est présentée en Figure A.6. On constate trois transitions qui représentent successivement la température de transition vitreuse, la température de cristallisation et la température de fusion. Notons que la détermination de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) sera obtenue par la méthode des tangentes (cf. Figure A.6).





**Figure A.6 : Thermogramme DSC modulé du liquide ionique [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>].**

Les expériences de DSC modulée ont toutes été menées selon le même protocole et à l'aide de l'appareil DSCm 2920 de TA Instruments.

Au préalable, les creusets en aluminium ont été pesés, séchés et placés en boîte à gants. Le liquide ionique a été incorporé dans le creuset avant que celui-ci ne soit serti puis pesé. Le creuset a ensuite été transféré dans la DSC modulée sous balayage d'argon durant la mesure. Toutes les mesures ont été réalisées suivant le même protocole qui est composé de paliers et de rampe de température de façon à identifier la transition vitreuse des différents liquides ioniques. Ainsi, le programme de température des échantillons était le suivant :

- Equilibrage de l'appareil de mesure à -130°C pendant 3 minutes.
- Rampe de température jusqu'à 140°C à raison de 10°C.min<sup>-1</sup> (modulation de 1°C).
- Isotherme à 140°C durant 3 minutes.
- Rampe de température jusqu'à -130°C à raison de 20°C.min<sup>-1</sup> (modulation de 1°C).
- Equilibrage de l'appareil de mesure à -130°C pendant 3 minutes.
- Rampe de température jusqu'à 140°C à raison de 10°C.min<sup>-1</sup> (modulation de 1°C).

Le programme de température a été effectué de façon à assurer une reproductibilité des résultats. De ce fait, nous avons successivement effectué deux rampes de température.

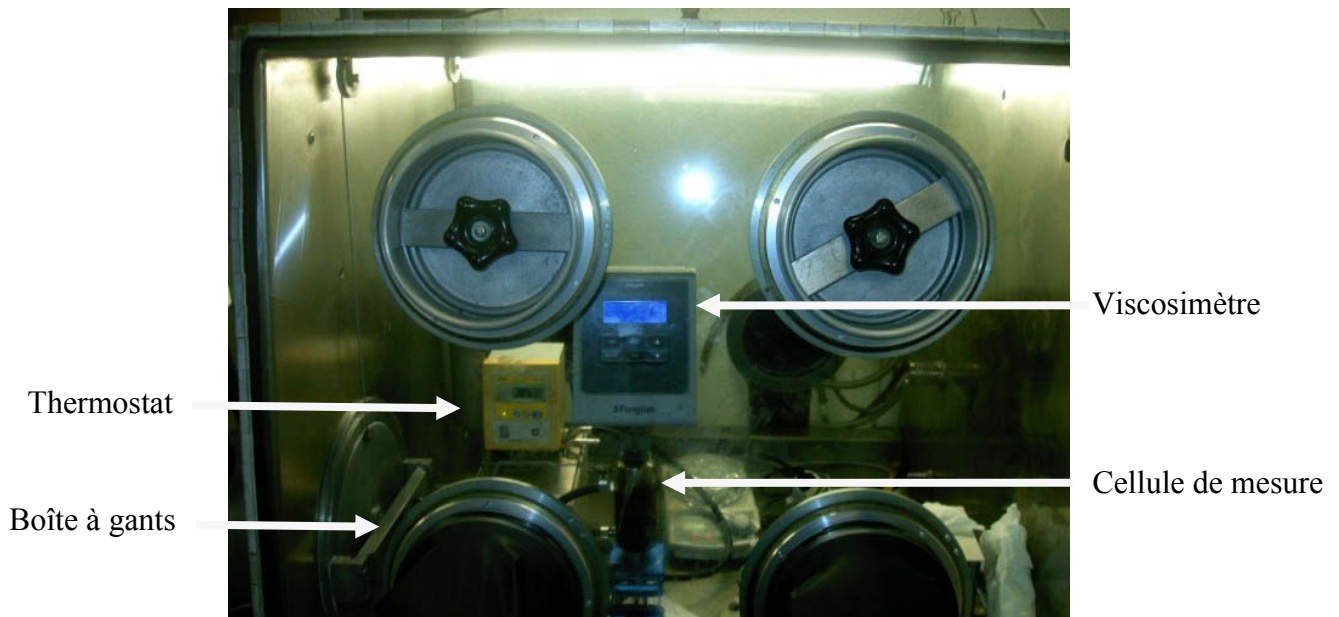
## 5. Mesures rhéologiques

L'objectif est de déterminer l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la température de façon à déterminer la loi d'évolution de chaque liquide ionique. La viscosité dynamique est définie par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Équation A.7}$$

avec  $\tau$  la contrainte de cisaillement en Pa et  $\dot{\gamma}$  le gradient de vitesse en  $s^{-1}$ . Nous nous sommes assuré que la viscosité était indépendante de la contrainte appliquée. Ainsi, la viscosité des liquides ioniques qui ont été utilisés présente un caractère Newtonien.

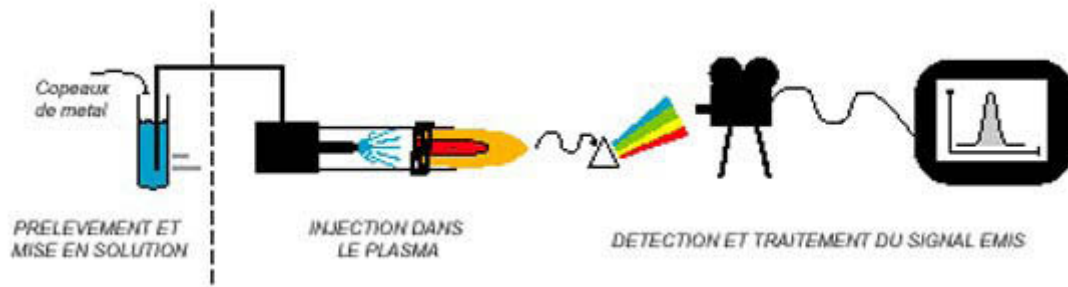
Les mesures de viscosité ont été réalisées avec un viscosimètre rotationnel série Alpha de Fungilab®. Compte-tenu de l'influence de l'atmosphère vis-à-vis des propriétés de transport, les mesures doivent impérativement être réalisées sous atmosphère inerte. L'appareillage a donc été placé en boîte à gants (cf. Photo A.2). Parallèlement, la température doit être contrôlée ; ainsi la cellule de mesure a été équipée d'un adaptateur (LCP de Fungilab®) double paroi qui permet de réguler la température sur la totalité de la surface en contact avec l'électrolyte. Avant les mesures, le viscosimètre et l'adaptateur ont été calibrés avec trois étalons de viscosités différentes (5, 50 et 250cP). L'incertitude des valeurs mesurées est de  $\pm 1\%$  avec une reproductibilité des mesures de  $\pm 0,2\%$ . A noter que les mesures ont été effectuées par intervalle de 45 minutes entre chaque température. De cette façon, nous avons l'assurance que la température de la solution est homogène.



**Photo A.2 : Dispositif pour la mesure de la viscosité en boîte à gants.**

## **6. Analyse des métaux par spectroscopie d'émission optique ICP-AES**

La Spectrométrie d'émission optique permet de déterminer la masse en métal que l'on a lixivié au sein du déchet soit avec le liquide ionique soit avec l'eau régale. Une analyse ICP (Inductively Coupled Plasma) – AES (Atomic Emission Spectrometry) est une méthode physique d'analyse-chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément. La méthode consiste à pulvériser une solution (solution de lixiviation) au sein même du plasma d'argon dont la température avoisine 7000°C (cf. Figure A.7). Cette température très élevée dissocie la matière en atomes et ions libres et les excite. Leur retour à un état stable s'accompagne d'une émission de photons dans l'ultraviolet et le visible. La détection et le comptage de ces photons, par un système approprié, conduisent à une quantification, en comparant le signal mesuré pour un échantillon à celui obtenu pour des solutions de composition connue.



**Figure A.7 : Principe de mesure d'un échantillon par ICP-AES.**

La sensibilité intrinsèque de la méthode et la présence de très nombreuses raies adjacentes, parfois peu ou pas séparées par les mono et poly-chromateurs, font que cette technique est appliquée essentiellement pour l'obtention rapide et précise des compositions en éléments majeurs (concentrations supérieures au pourcent en poids).

## **7. Caractérisation de la matrice des déchets par un microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour observer rapidement et qualitativement la surface des déchets électronique. L'objectif est d'une part, d'observer l'évolution de la surface d'un échantillon avant et après une lixiviation et d'autre part, de déterminer la nature des éléments présents. Le principe est qu'un faisceau d'électrons primaires balaye l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons primaires bombarde l'échantillon, il se produit dans la matière une diversité d'interactions entre les électrons et les atomes de l'échantillon qui conduisent à l'émission de signaux caractéristiques, électroniques et électromagnétiques comme l'émission d'électrons Auger ou de rayons X. L'analyse de l'énergie des rayons X nous renseigne sur la composition chimique de l'échantillon puisque chaque élément émet une série de raies d'énergie discrète. Cette technique est appelée Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Parallèlement les électrons secondaires sont utilisés pour l'imagerie. Le microscopes utilisé dans ce travail est le JEOL 6400.

## 8. Spectroscopie UV-visible

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière à absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la Loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration d'une espèce, et permet l'étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie. Dans ce travail, la spectroscopie UV-visible a été utilisée pour accéder au paramètre de ionicité des liquides ioniques. Les liquide ioniques ont été préalablement séchés puis mélangés avec 5mM de  $E_T(30)$  (sonde solvatochromique). Une fois dissoute, la solution colorée a été introduite dans des cuves en quartz pour lesquelles il est possible de travailler dans la région UV-visible proche infra-rouge. Enfin, l'acquisition des spectres a été réalisée entre 300 et 900 nm. Soulignons que les solutions ont été préparées en boîte à gants et que les cuves en quartz étaient scellées avant d'être transférées dans le spectromètre UV-2401PC de Shimadzu.

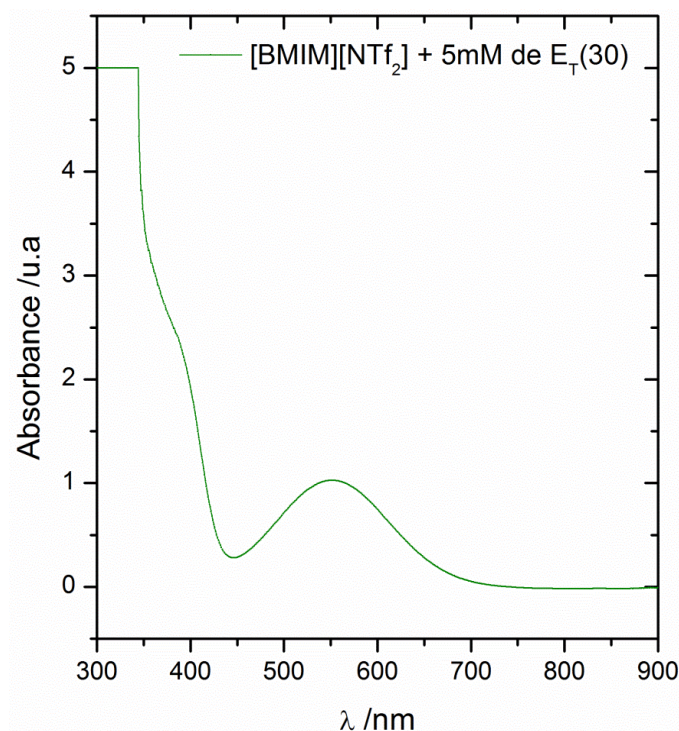


Figure A.8 : Spectre UV-visible d'une solution de [BMIM][NTf<sub>2</sub>] avec 5mM de E<sub>T</sub>(30).

## 9. Références bibliographiques

- [1] D. S. H. Wong, J. P. Chen, J. M. Chang and C. H. Chou, *9th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design* (Kurashiki, Japan) 2001, pp. 1089-1095.
- [2] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre and R. G. Compton, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2008, *53*, 2884-2891.
- [3] G. Gritzner and J. Kuta, *Pure and Applied Chemistry* 1982, *54*, 1527-1532.
- [4] R. S. Stojanovic and A. M. Bond, *Analytical Chemistry* 1993, *65*, 56-64.
- [5] V. M. Hultgren, A. W. A. Mariotti, A. M. Bond and A. G. Wedd, *Analytical Chemistry* 2002, *74*, 3151-3156.
- [6] E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. W. Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A. J. Russell, S. G. Davies and R. G. Compton, *Journal of Physical Chemistry C* 2007, *111*, 13957-13966.
- [7] A. Saheb, J. Janata and M. Josowicz, *Electroanalysis* 2007, *19*, 1222-1222.
- [8] G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *Electrochemistry Communications* 2006, *8*, 1405-1411.
- [9] Tom Welton, *Angewandte Chemie International Edition* 2008, *47*, 4468.
- [10] K. Matsumoto, R. Hagiwara and Y. Ito, *Electrochemical and Solid State Letters* 2004, *7*, E41-E44.
- [11] V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison, *Inorganica Chimica Acta* 2000, *298*, 97-102.
- [12] J.-P. Diard, B. Le-Gorrec and C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, 1996, p. 199-309.
- [13] Jennifer L. Anthony, Prof. Dr. Joan F. Brennecke, Dr. John D. Holbrey, Edward J. Maginn, Rob A. Mantz, Prof. Dr. Robin D. Rogers, Dr. Paul C. Trulove, Ann E. Visser and Dr. Tom Welton in *Physicochemical Properties of Ionic Liquids, Vol.* Eds.: Dr. Peter Wasserscheid and D. T. Welton), 2003, pp. 41-126.





## Résumé

À ce jour, la récupération de métaux précieux contenus dans les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) se fait par des procédés présentant un niveau de dangerosité certain du fait de l'utilisation de cyanure ou d'eau régale qui impactent l'environnement avec une toxicité notoire pour l'homme dans le cas des cyanures. C'est dans la perspective de répondre à ces enjeux environnementaux que le projet PEPITE a été construit en associant un industriel (RECUPYL®) le LEPMI avec le soutien de L'ADEME. L'objet du projet vise à récupérer les métaux précieux contenus dans les DEEE par un procédé utilisant des liquides ioniques (LIs). Les travaux ont permis de compiler une base de connaissance très utile sur les propriétés physicochimiques des liquides ioniques retenus. Nous avons également pu bâtir un schéma de traitement aussi efficace mais sans rejet de gaz toxiques ou d'effluents. Les résultats de nos travaux ont conduit à l'émergence d'une nouvelle voie de recyclage par *chimie verte* grâce à l'application des liquides ioniques. Enfin, cet avantage environnemental s'accompagne d'une viabilité économique en regard des procédés actuels.

*Mots clés : Liquide ionique, hydrométallurgie, déchets électroniques, lixiviation, récupération, métaux précieux.*

## Abstract

To date, the recovery of precious metals contained in waste electrical and electronic equipment (WEEE) reported a significant level of danger due to the use of cyanide or aqua regia extremely harmful and dangerous to the humans and the environment. This is in view to respond to environmental and economic issues that RECUPYL® society, LEPMI laboratory and the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) developed the PEPITE project. It aims to recover the precious metals contained in WEEE by a hydrometallurgical process using ionic liquid electrolytes (ILs). This work led us to establish a knowledge base and to make measurements on the physico-chemical properties of LIs. We were able to develop a process flow sheet without release neither toxic gases nor effluents. The research work undertaken has led to significant results and demonstrated that there is a real solution for the recovery of precious metals in ionic liquid electrolyte.

*Key words: ionic liquid, hydrometallurgy, electronic waste, leaching, recovery, precious metals.*

